



**Universidad Nacional de La Plata**  
**Facultad de Ciencias Exactas**  
**Departamento de Química**

---

Trabajo de Tesis Doctoral  
**“Estudio del mecanismo de adsorción-oxidación de Fenol en efluentes  
acuosos utilizando catalizadores Mn-Ce-O”**

---

Lic. Oriana D'Alessandro

Director: Dr. Horacio J. Thomas  
Co- Director: Dr. Jorge E. Sambeth

2012

*...a Patricio*

## **Agradecimientos**

---

*En primer lugar le agradezco a CICPBA por haberme dado la oportunidad de iniciarme en este camino cuando todavía era alumna de la licenciatura y a CONICET por financiar el desarrollo de esta Tesis,*

*a mis Directores por haberme aceptado como Tesista,*

*a mi Mamá, que siempre me acompañó con paciencia y comprensión durante todas las etapas de mi formación,*

*a Victoria y a Gabriel por la buena onda,*

*a mis amigas Vero, Meche, Dany, Caro, Laurita, Andre, Marce y las Lorenas, por los divertidísimos momentos compartidos,*

*a Aldo y a Seba por sus buenas ideas*

*y al personal del CINDECA.*

## **Resumen**

---

Una serie de sólidos Mn-Ce-O de diferente composición ha sido preparada por co-precipitación en NaOH e KOH con el objetivo de analizar el efecto del metal alcalino, luego los sólidos fueron lavados, secados y calcinados. Algunos de los que se obtuvieron a partir de NaOH fueron impregnados con una sal de  $\text{Cu}^{2+}$  previamente a la calcinación. De esta manera se obtuvieron tres series de catalizadores denominadas:

Mn-Ce (Na), Mn-Ce (K) y Mn-Ce (Na) Cu, entre paréntesis se hace referencia al agente co-precipitante y a la derecha de este se indica el elemento que ha sido impregnado.

La caracterización de los mismos se llevó a cabo por varias técnicas: DRX, FTIR, XPS, SEM, BET, TPR y adsorción de Fenol en fase acuosa.

El estudio de actividad catalítica se realizó mediante la oxidación de Fenol en medio acuoso, en un reactor de vidrio operando en modo batch a la temperatura de ebullición normal del Agua. La conversión se cuantificó mediante HPLC y espectroscopia UV-VIS y los catalizadores se analizaron después de la reacción por espectroscopía DRIFT, con la finalidad de estudiar las especies adsorbidas sobre los catalizadores y proponer un posible mecanismo de adsorción-oxidación de Fenol sobre los sólidos preparados.

Finalmente, mediante el estudio DRIFTS y aplicando la teoría DFT se ha propuesto un mecanismo de adsorción-oxidación de Fenol sobre los catalizadores Mn-Ce-O.

## Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	
1.1	La problemática de la contaminación del agua.....	2
1.2	Tratamientos convencionales de aguas residuales industriales.....	7
1.3	El fenol como molécula tipo.....	10
1.4	Tecnologías para el tratamiento de fenol en soluciones acuosas.....	11
1.5	Procesos industriales para la eliminación de fenol.....	18
1.6	Catalizadores Mn-Ce-O para CWAQ de fenol.....	21
1.7	Motivación para la realización de este trabajo de Tesis.....	22
	Bibliografía.....	23
<b>2</b>	<b>Cerio, Generalidades</b>	
2.1	Estado natural, obtención y usos del Cerio.....	28
2.2	Estados de oxidación del Cerio y sus compuestos.....	28
2.3	Deficiencia, metabolismo y toxicidad del Cerio.....	29
2.4	Compuestos oxigenados del Cerio.....	30
2.5	Caracterización de los Óxidos de Cerio.....	34
2.6	Óxido de Cerio como catalizador.....	35
	Bibliografía.....	38
<b>3</b>	<b>Manganeso, Generalidades</b>	
3.1	Estado natural, obtención y usos del Manganeso.....	41
3.2	Estados de oxidación del Manganeso y sus compuestos.....	41
3.3	Deficiencia, metabolismo y toxicidad del Manganeso.....	42
3.4	Compuestos oxigenados del Manganeso.....	42
3.5	Caracterización de los Óxidos de Manganeso.....	47
3.6	Óxidos de Manganeso como catalizadores.....	50
	Bibliografía.....	56
<b>4.</b>	<b>Materiales y Técnicas utilizadas</b>	
4.1	Obtención del catalizador.....	60
4.2	Caracterización.....	63
4.2.1	Difracción de Rayos, XRD.....	64
4.2.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR.....	66
4.2.3	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X, XPS.....	68
4.2.4	Microscopia Electrónica de Barrido, SEM.....	70
4.2.5	Sortimetría, BET.....	72
4.2.6	Reducción a Temperatura Programada, TPR.....	75
4.2.7	Adsorción de Fenol.....	77
4.3	Actividad Catalítica.....	80
	Bibliografía.....	82

## **5. Resultados y discusión**

### **Parte 1: serie Mn-Ce (Na)**

5.1.1	Obtención de los catalizadores por co-precipitación de Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O y Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O en NaOH.....	86
5.1.2	Caracterización.....	86
5.1.2.1	Difracción de Rayos, XRD.....	86
5.1.2.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR.....	88
5.1.2.3	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X, XPS.....	90
5.1.2.4	Microscopia Electrónica de Barrido, SEM.....	94
5.1.2.5	Sortometría, BET.....	98
5.1.2.6	Reducción a Temperatura Programada, TPR.....	100
5.1.2.7	Adsorción de Fenol.....	103
5.1.3	Actividad Catalítica.....	107

### **Parte 2: serie Mn-Ce (K)**

5.2.1	Obtención de los catalizadores por co-precipitación de Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O y Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O en KOH.....	109
5.2.2	Caracterización.....	109
5.2.2.1	Difracción de Rayos, XRD.....	109
5.2.2.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR.....	111
5.2.2.3	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X, XPS.....	113
5.2.2.4	Microscopia Electrónica de Barrido, SEM.....	116
5.2.2.5	Sortometría, BET.....	118
5.2.2.6	Reducción a Temperatura Programada, TPR.....	120
5.2.2.7	Adsorción de Fenol.....	122
5.2.3	Actividad Catalítica.....	125

### **Parte 3: serie Mn-Ce (Na) Cu**

5.3.1	Obtención de los catalizadores por impregnación en equilibrio de los sólidos Mn-Ce (Na) con Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O.....	126
5.3.2	Caracterización.....	126
5.3.2.1	Difracción de Rayos, XRD.....	126
5.3.2.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR.....	128
5.3.2.3	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X, XPS.....	130
5.3.2.4	Microscopia Electrónica de Barrido, SEM.....	133
5.3.2.5	Sortometría, BET.....	136
5.3.2.6	Reducción a Temperatura Programada, TPR.....	138
5.3.2.7	Adsorción de Fenol.....	140
5.3.3	Actividad Catalítica.....	143

### **Parte 4: Estudio del mecanismo de adsorción del fenol**

5.4.1	Estudio DRIFTS.....	144
5.4.2	Cálculos Teóricos.....	146

	<b>Parte 5: Discusión</b>	
	Discusión.....	150
	Bibliografía.....	156
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	
	Conclusiones de este trabajo de Tesis.....	160
	<b>Apéndice XPS</b> .....	162
	<b>Apéndice Adsorción</b> .....	163

## Índice de Figuras y Tablas

Figura 1.2 a)	Esquema del tratamiento de efluentes	7
Figura 1.2 b)	Esquema del tratamiento con lodos activados	9
Figura 1.4	Tecnologías para el tratamiento de fenol en soluciones acuosas	12
Figura 2.4 a)	Estructura del $\text{CeO}_2$	30
Figura 2.4 b)	Representaciones de los defectos tipo Frenkel	32
Figura 2.6 a)	Tecnologías para el tratamiento de CO	36
Figura 2.6 b)	Diagrama de flujo de la purificación de $\text{H}_2$ por CO PROX	37
Figura 3.4	Estructura de túneles y capas de los $\text{MnO}_x$	46
Figura 3.6 a)	Tecnologías para el tratamiento de COV's	50
Figura 3.6 b)	Tecnologías para el tratamiento de $\text{NO}_x$	53
Figura 4.1	Diagrama general para obtener catalizadores por co- precipitación y por co-precipitación seguida de impregnación en equilibrio	61
Figura 4.2.1	Esquema del equipo de rayos X	65
Figura 4.2.2	Esquema del equipo de IR	67
Figura 4.2.3	Esquema del equipo de XPS	69
Figura 4.2.4	Esquema del equipo SEM	71
Figura 4.2.5 a)	Esquema del equipo de BET	73
Figura 4.2.5 b)	Isotermas BET	74
Figura 4.2.6	Esquema del equipo de TPR	76
Figura 4.2.7	Esquema del equipo de adsorción	77
Figura 4.3 a)	Esquema del mecanismo de oxidación de fenol	80
Figura 4.3 b)	Esquema del reactor utilizado	80
Figura 5.1.2.1	Difractogramas correspondientes a la serie Mn-Ce (Na)	87
Figura 5.1.2.2	Espectros IR correspondientes a la serie Mn-Ce (Na)	89
Figura 5.1.2.3	Espectros XPS correspondientes a la serie Mn-Ce (Na)	91
Figura 5.1.2.4 a)	Microfotografías a 200x para las muestras de la serie Mn-Ce (Na)	95
Figura 5.1.2.4 b)	Microfotografías a 600x y mapeos de las muestras Mn-Ce (Na)	96
Figura 5.1.2.4 c)	Microfotografías a 3000x de las muestras de la serie Mn-Ce (Na)	97
Figura 5.1.2.5	Isotermas de adsorción de $\text{N}_2$ para la serie Mn-Ce (Na)	99
Figura 5.1.2.6	Perfiles de reducción para la serie Mn-Ce (Na)	101
Figura 5.1.2.7	Isotermas de adsorción de fenol para la serie Mn-Ce (Na)	104
Figura 5.1.3 a)	Remoción porcentual de fenol a 100 °C para la serie Mn-Ce (Na)	107
Figura 5.1.3 b)	Microfotografías a 5000x de la muestra Mn-Ce (Na) 5/5 fresca y usada	108
Figura 5.2.2.1	Difractogramas correspondientes a la serie Mn-Ce (K)	110
Figura 5.2.2.2	Espectros IR correspondientes a la serie Mn-Ce (K)	112
Figura 5.2.2.3	Espectros XPS correspondientes a la serie Mn-Ce (K)	115
Figura 5.2.2.4 a)	Microfotografías a 200x para las muestras de la serie Mn-Ce (K)	116
Figura 5.2.2.4 b)	Microfotografías a 600x y mapeos de las muestras Mn-Ce (K)	117



Figura 5.2.2.4 c)	Microfotografías a 3000x de las muestras de la serie Mn-Ce (K)	118
Figura 5.2.2.5	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> para la serie Mn-Ce (K)	119
Figura 5.2.2.6	Perfiles de reducción para la serie Mn-Ce (K)	121
Figura 5.2.2.7	Isotermas de adsorción de fenol para la serie Mn-Ce (K)	123
Figura 5.2.3	Remoción porcentual de fenol a 100 °C para la serie Mn-Ce (K)	125
Figura 5.3.2.1	Difractogramas correspondientes a la serie Mn-Ce (Na) Cu	127
Figura 5.3.2.2	Espectros IR correspondientes a la serie Mn-Ce (Na) Cu	129
Figura 5.3.2.3	Espectros XPS correspondientes a la serie Mn-Ce (Na)	132
Figura 5.3.2.4 a)	Microfotografías a 200x para las muestras de la serie Mn-Ce (Na) Cu	134
Figura 5.3.2.4 b)	Microfotografías a 600x y mapeos de las muestras Mn-Ce (Na) Cu	135
Figura 5.3.2.5	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> para la serie Mn-Ce (Na) Cu	137
Figura 5.3.2.6	Perfiles de reducción para la serie Mn-Ce (Na) Cu	139
Figura 5.3.2.7	Isotermas de adsorción de fenol para la serie Mn-Ce (Na) Cu	141
Figura 5.3.3	Remoción porcentual de fenol a 100 °C para la serie Mn-Ce (Na) Cu	143
Figura 5.4.1 a)	Espectros DRIFT de fenol adsorbido para las tres series Mn-Ce	145
Figura 5.4.1 b)	Esquema de las interacciones fenol-superficie propuestas	146
Figura 5.4.2 a)	Esquema de la superficie Ce <sub>0,875</sub> Mn <sub>0,125</sub> O <sub>1,9375</sub> (111)	147
Figura 5.4.2 b)	Estructura óptima obtenida para la adsorción de fenol	148
Figura 5.4.2 c)	Estructura óptima obtenida para la adsorción de fenol en medio acuoso	149
Figura 5.5 a)	Desplazamientos Mn 2p para las muestras 3/7, 5/5 y 7/3.	151
Figura 5.5 b)	Remoción porcentual luego de 5hs de reacción para todas las muestras	153
Tabla 1.1 a)	Anexo A, Normas mínimas de la calidad del agua producida y distribuida	3
Tabla 1.1 b)	Anexo B, Normas para desagües cloacales	5
Tabla 1.1 c)	Anexo C, Control en establecimientos industriales	6
Tabla 1.3	Propiedades químicas y físicas del fenol	11
Tabla 1.4 a)	Condiciones de operación para las tecnologías de recuperación de fenol	13
Tabla 1.4 b)	Condiciones de operación para las tecnologías de destrucción de fenol	18
Tabla 1.5 a)	Procesos WAO industriales más importantes	19
Tabla 1.5 b)	Procesos CWAQ industriales más importantes	20
Tabla 1.6	Condiciones de operación CWAQ con catalizadores Mn-Ce-O	21
Tabla 2.2	Propiedades del Cerio	29
Tabla 2.4	Fases CeO <sub>x</sub> y composición estequiométrica	31
Tabla 2.5 a)	Ángulos de difracción e intensidades para CeO <sub>2</sub>	34
Tabla 2.5 b)	Principales bandas encontradas en IR para CeO <sub>2</sub>	34
Tabla 2.5 c)	Línea espectral y energía de enlace para CeO <sub>2</sub>	35
Tabla 2.6	Algunos catalizadores utilizados para la reacción CO PROX	37
Tabla 3.2	Propiedades del Manganeseo	41
Tabla 3.4	Nombres, designaciones, fórmulas químicas y estructura de los MnO <sub>x</sub>	46
Tabla 3.5 a)	Ángulos de difracción e intensidades para MnO <sub>x</sub>	47

Tabla 3.5 b)	Principales bandas encontradas en IR para MnO <sub>x</sub>	48
Tabla 3.5 c)	Línea espectral y energía de enlace para MnO <sub>x</sub>	49
Tabla 3.6 a)	Algunos catalizadores utilizados para la eliminación de VOC's	52
Tabla 3.6 b)	Algunos catalizadores utilizados para la eliminación de NO <sub>x</sub>	55
Tabla 4.1	Nomenclatura y composición de los catalizadores	62
Tabla 4.2	Técnicas de caracterización	63
Tabla 4.2.7	Isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir	78
Tabla 5.1.1	Nomenclatura y composición para las muestras de la serie Mn-Ce (Na)	86
Tabla 5.1.2.3 a)	Energía de enlace del Mn 2p <sub>3/2</sub> y 2p <sub>1/2</sub> para las muestras Mn-Ce (Na)	92
Tabla 5.1.2.3 b)	Energía de enlace del O 1s y % O para las muestras Mn-Ce (Na)	93
Tabla 5.1.2.3 c)	Proporciones relativas de Ce <sup>4+</sup> en las muestras Mn-Ce (Na)	93
Tabla 5.1.2.3 d)	Estado de oxidación promedio del Mn en las muestras Mn-Ce (Na)	94
Tabla 5.1.2.4	Composiciones EDS para las muestras Mn-Ce (Na)	98
Tabla 5.1.2.5	Volumen, superficie esp. y tamaño de poro para la serie Mn-Ce (Na)	100
Tabla 5.1.2.6	Temperatura de reducción para las muestras de la serie Mn-Ce (Na)	102
Tabla 5.1.2.7 a)	Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (Na) a 25 °C	105
Tabla 5.1.2.7 b)	Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (Na) a 50 °C	105
Tabla 5.1.2.7 c)	Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (Na) a 25 °C	106
Tabla 5.1.2.7 d)	Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (Na) a 50 °C	106
Tabla 5.1.3	Remociones específicas a las 5 hs de reacción para la serie Mn-Ce (Na)	108
Tabla 5.2.1	Nomenclatura y composición para las muestras de la serie Mn-Ce (K)	109
Tabla 5.2.2.3 a)	Energía de enlace del Mn 2p <sub>3/2</sub> y 2p <sub>1/2</sub> para las muestras Mn-Ce (K)	113
Tabla 5.2.2.3 b)	Energía de enlace del O 1s y % O para las muestras Mn-Ce (K)	113
Tabla 5.2.2.3 c)	Proporciones relativas de Ce <sup>4+</sup> en las muestras Mn-Ce (Na)	114
Tabla 5.2.2.3 d)	Estado de oxidación promedio del Mn en las muestras Mn-Ce (Na)	114
Tabla 5.2.2.4	Composiciones EDS para las muestras Mn-Ce (K)	118
Tabla 5.2.2.5	Volumen, superficie esp. y tamaño de poro para la serie Mn-Ce (K)	120
Tabla 5.2.2.6	Temperatura de reducción para las muestras de la serie Mn-Ce (K)	122
Tabla 5.2.2.7 a)	Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (K) a 25 °C	124
Tabla 5.2.2.7 b)	Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (K) a 50 °C	124
Tabla 5.2.2.7 c)	Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (K) a 25 °C	124
Tabla 5.2.2.7 d)	Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (K) a 50 °C	124
Tabla 5.2.3	Remociones específicas a las 5 hs de reacción para la serie Mn-Ce (K)	125
Tabla 5.3.2.3 a)	Energía de enlace del Mn 2p <sub>3/2</sub> y 2p <sub>1/2</sub> para las muestras Mn-Ce (Na) Cu	130
Tabla 5.3.2.3 b)	Energía de enlace del O 1s y % O para las muestras Mn-Ce (Na) Cu	130
Tabla 5.1.2.3 c)	Proporciones relativas de Ce <sup>4+</sup> en las muestras Mn-Ce (Na) Cu	131
Tabla 5.1.2.3 d)	Estado de oxidación promedio del Mn en las muestras Mn-Ce (Na) Cu	131
Tabla 5.3.2.4	Composiciones EDS para las muestras Mn-Ce (Na) Cu	136
Tabla 5.3.2.5	Volumen, superficie esp. y tamaño de poro para la serie Mn-Ce (Na) Cu	138
Tabla 5.3.2.6	Temperatura de reducción para las muestras de la serie Mn-Ce (Na) Cu	140

Tabla 5.3.2.7 a)	Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (Na) Cu a 25 °C	141
Tabla 5.3.2.7 b)	Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (Na) Cu a 50 °C	142
Tabla 5.3.2.7 c)	Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (Na) Cu a 25 °C	142
Tabla 5.3.2.7 d)	Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (Na) Cu a 50 °C	142
Tabla 5.3.3	Remociones específicas a las 5 hs de reacción para la serie Mn-Ce (Na) Cu	143

---

## Capítulo 1: Introducción

---

## 1.1 La problemática de la contaminación del agua

El agua representa el recurso natural más importante en nuestro planeta, por ser el más abundante y la base de toda forma de vida. Las principales fuentes de agua para la utilización por la población se encuentran en lagos, ríos y la atmósfera. La energía solar provoca la evaporación del agua, que va de la superficie de la Tierra a la atmósfera, la cual se distribuye alrededor del planeta y regresa en forma de lluvia, hielo y nieve, lo que se conoce como ciclo hidrológico del agua [Maderrey Rascón, 2005].

Constituye entre el 70 y 95% del cuerpo de la mayoría de los organismos vivos, e interviene en la mayor parte de los procesos metabólicos que se realizan en los seres vivos, desempeña un papel importante en la fotosíntesis de las plantas y, además, sirve de hábitat a una gran parte de los organismos [Campbell, 2007].

El agua es esencial para la vida y todas las personas deben disponer de un suministro satisfactorio, que no ocasione ningún riesgo significativo para la salud cuando sea consumida durante toda una vida. Las *Guías para la calidad del agua potable*, elaboradas por la Organización Mundial de la Salud (OMS), tienen por finalidad apoyar el desarrollo y la ejecución de estrategias de gestión de riesgos que garanticen la inocuidad del abastecimiento del agua por medio del control de los componentes peligrosos, describen los requisitos mínimos razonables que deben cumplir las prácticas seguras para proteger la salud de los consumidores, determinan valores numéricos de referencia de los componentes del agua, de los indicadores de su calidad y proporcionan una base científica que pueden utilizar las autoridades nacionales como punto de partida para el desarrollo de reglamentos y normas adecuadas para la situación de cada país. La gran mayoría de los problemas de la salud relacionados de forma evidente con el agua se deben a la contaminación por microorganismos (patógenos) y existe un número considerable de problemas graves de salud que pueden producirse como consecuencia de la contaminación química del agua de consumo [[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3\\_es\\_full\\_lowres.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf)].

Los riesgos para la salud asociados a los componentes químicos del agua son distintos a los asociados a la contaminación microbiana y se deben principalmente a la capacidad de los componentes químicos de producir efectos adversos sobre la salud tras períodos de exposición prolongados, excepto en el caso de una contaminación masiva accidental de una fuente de abastecimiento de agua [Nebel, 1999].

En este sentido, la legislación medioambiental mundial actual tiene el efecto de desarrollar procesos eficaces para el tratamiento de las aguas residuales. Desde octubre de 2006 se ha puesto en marcha un nuevo esquema regulatorio definido por el Convenio Tripartito suscrito entre la Nación, la Ciudad de Buenos Aires y Provincia de Buenos Aires, validado por la ley marco 26.221 sancionada por el Congreso de la Nación en el 2007 y ratificada después por las respectivas legislaturas.

En el *Marco regulatorio para la concesión de los servicios de provisión de agua potable y desagües cloacales*, ley 26.221 se define el servicio público como la captación y potabilización de agua cruda, transporte, tratamiento, disposición y comercialización de desagües cloacales, incluyéndose también aquellos efluentes industriales que el régimen vigente permita se viertan al sistema cloacal y su fiscalización. Los principales objetivos son: que por un lado la prestación de los servicios de agua potable y/o desagües cloacales sea eficiente y por otro, la protección de la salud pública, de los recursos hídricos y del medio ambiente. Se entiende por agua potable aquella que es apta para el consumo humano, la higiene personal, el uso doméstico habitual, y está adecuada a las normas mínimas de calidad.

En el capítulo XIV de esta Ley, referente a la protección del medio ambiente se establece que la prestación de los servicios como así también la infraestructura física, la operación de equipos y máquinas relacionadas con el servicio público de provisión de agua potable y desagües cloacales, que fueren utilizados, responderán a los estándares de emisión de contaminantes vigentes y a los que se establezcan en el futuro.

En el Anexo A referente a las normas mínimas de calidad de agua producida y distribuida se establecen los valores límites tolerados, en el Anexo B se establecen las normas para los desagües cloacales y en el Anexo C referente al sistema y frecuencia de extracción de muestras se trata el control en establecimientos industriales.

Las normas mínimas de calidad de agua producida y distribuida se clasifican por sus características en bacteriológicas, físicas y químicas, estas últimas se dividen en inorgánicas y orgánicas. Las normas para los desagües cloacales se dividen en desagües a cuencas y descarga a cuerpo receptor, donde se realiza una división entre: sin tratamiento, con tratamiento primario y con tratamiento secundario.

Finalmente, para el sistema y frecuencia de extracción de muestras se realiza el control en los establecimientos industriales según el tipo de industria y de los parámetros a analizar. En las Tablas 1.1.a), 1.1.b) y 1.1.c) se presentan los datos correspondientes a los Anexos A, B y C [**Ley marco 26.221**].

Tabla 1.1 a): Anexo A, Normas mínimas de la calidad del agua producida y distribuida.

<b>Características Bacteriológicas</b>	<b>Valor límite</b>
Bacterias heterótrofas viables a 37°C (recuento en placa)	100 UFC/ml *
Bacterias coliformes totales (membrana filtrante)	< 1 UFC/100 ml
Escherichia Coli (membrana filtrante)	< 1 UFC/100 ml
Pseudomonas aeruginosas (presencia/ausencia por 100 ml)	Ausencia

Características Físicas	Valor límite
Color	10
Olor y sabor	No objetable
Turbiedad	< 1,0 NTU **

Características Químicas Inorgánicas	Valor límite	Características Químicas Orgánicas	Valor límite
Alcalinidad (CaCO <sub>3</sub> )	400 mg/l	Trihalometanos (THM)	100 µg/l
Aluminio (Al)	0,200 mg/l	Aldrin, Dieldrin	0,01 µg/l
Arsénico (As)	0,05 mg/l	Clordano	0,1 µg/l
Cadmio (Cd)	0,005 mg/l	Diclorodifeniltricloroetano	1 µg/l
Cianuro (CN <sup>-</sup> )	0,100 mg/l	Detergentes	0,50 mg/l
Cloro residual libre	0,200 mg/l	Heptacloro, Heptacloroepóxido	0,04 µg/l
Cloruro (Cl <sup>-</sup> )	250 mg/l	Lindano	3 µg/l
Cobre (Cu)	1 mg/l	Metoxicloro	30 µg/l
Cromo (Cr)	0,050 mg/l	Ac. 2,4 diclorofenoxiacético	100 µg/l
Dureza total (CaCO <sub>3</sub> )	400 mg/l	Benceno	10 µg/l
Fluoruro (F <sup>-</sup> )	2,000 mg/l	Hexaclorobenceno	0,01 µg/l
Hierro (Fe)	0,100 mg/l	Monoclorobenceno	0,003 mg/l
Manganeso (Mn)	0,050 mg/l	1,2 Diclorobenceno	0,0003 mg/l
Mercurio (Hg)	0,001 mg/l	1,4 Diclorobenceno	0,0001 mg/l
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	45 mg/l	Clorofenoles	1 µg/l
Nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0,100 mg/l	Tetracloruro de carbono	3 µg/l
Amoníaco (NH <sub>3</sub> )	0,200 mg/l	1,1 Dicloroetano	0,3 µg/l
pH (Pozos)	6,5-8,5 upH	Tricloroetileno	20 µg/l
pH (Planta)	±1,0 upH	1,2 Dicloroetano	10 µg/l
Plomo (Pb)	0,010 mg/l	1,1,1 Tricloroetano	200 µg/l
Selenio (Se)	0,010 mg/l	Cloruro de vinilo	2 µg/l
Residuo conductimétrico	1000 mg/l	Benzopireno	0,01 µg/l
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	200 mg/l	Etilbenceno	0,7 mg/l
Zinc (Zn)	5 mg/l	Estireno	0,1 mg/l
		Tolueno	1 mg/l
		Tetracloroetano	10 µg/l

\* UFC/ml, Unidad formadora de colonia por ml

\*\* NTU, Unidad nefelométrica de turbidez.

Tabla 1.1 b): Anexo B, Normas para desagües cloacales.

Características	Desagües a cuencas	Descarga a cuerpo receptor		
		s/ trat. *	c/ trat. 1 <sup>no</sup> . **	c/ trat. 2 <sup>no</sup> . ***
pH	5,5-10 upH	6,5-8	6,5-8	6,5-8
SSEE <sup>#</sup>	200 mg/l	100 mg/l	100 mg/l	100 mg/l
Sulfuros	1 mg/l	-----	-----	1 mg/l
Temperatura	45 °C	45 °C	45 °C	45 °C
DBO <sup>##</sup>	200 mg/l	300 mg/l	180 mg/l	30 mg/l
DQO <sup>###</sup>	-----	-----	-----	125 mg/l
Oxígeno consumido del KMnO <sub>4</sub>	80 mg/l	120 mg/l	70 mg/l	-----
Cianuros totales	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l
Hidrocarburos totales	50 mg/l	100 mg/l	100 mg/l	50 mg/l
Cromo (III)	2 mg/l	2 mg/l	3 mg/l	2 mg/l
Cromo (VI)	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l
SRAO detergentes	5 mg/l	5 mg/l	5 mg/l	3 mg/l
Cadmio (Cd)	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Plomo (Pb)	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Mercurio (Hg)	0,005 mg/l	0,005 mg/l	0,005 mg/l	0,005 mg/l
Arsénico (As)	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Fenoles	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	0,05 mg/l
Plaguicidas y herbicidas	-----	Los mismos límites que para el agua de captación	Los mismos límites que para el agua de captación	Los mismos límites que para el agua de captación

\* Sin tratamiento.

\*\* Con tratamiento primario.

\*\*\* Con tratamiento secundario.

<sup>#</sup> SSEE, Sustancias solubles en éter etílico.

<sup>##</sup> DBO, Demanda bioquímica de oxígeno.

<sup>###</sup> DQO, Demanda química de oxígeno.



Tabla 1.1 c): Anexo C, Control en establecimientos industriales.

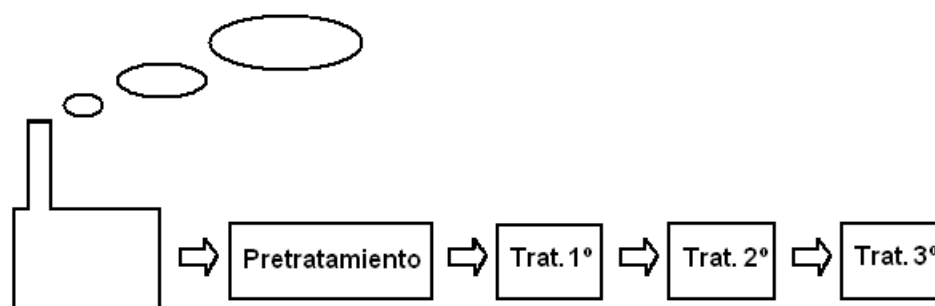
Tipo de industria	Frecuencia de muestreo anual	Tipo de muestra	Parámetros a analizar
Procesamiento de alimentos	1	Instantánea	pH, DBO, SSEE , Sulfuros, Fenoles
Fábrica de jabones detergentes y grasas	2	Instantánea	pH, DBO, SSEE, Detergentes
Industrias farmacéuticas y cosméticas	1	Instantánea	DBO, SSEE, Fenoles, Cr(III), Cr(VI)
Procesamiento de madera, pulpa, papel y cartón	2	Instantánea	pH, DBO, Sulfuros, Detergentes, Fenoles, Hg
Industria textil, lavaderos de ropa industrial	1	Instantánea	pH, DBO, SSEE, Fenoles, Detergentes, Sólidos sedimentables en 10 minutos
Procesamiento de metales	2	Instantánea	pH, CN <sup>-</sup> , Sulfuros, Hg, Cd, As, Cr(III), Cr(VI)
Curtiembres y plantas de producción de cueros	2	Instantánea	pH, DBO, SSEE, Sulfuros, Fenoles, Cr(III), Cr(VI)
Industria química	2	Instantánea	pH, DBO, SSEE, Sulfuros, Fenoles, CN <sup>-</sup> , Hg, Cr(III), Cr(VI), Pb, Cd
Estaciones de servicio con lavaderos de vehículos	2	Instantánea	pH, detergentes, hidrocarburos, Pb, Sólidos sedimentables en 10 minutos
Galvanoplastias	4	Instantánea	pH, CN <sup>-</sup> , Sulfuros, Hg, Cd, As, Cr(III), Cr(VI)

En esta primera sección se ha presentado un panorama general de la importancia del agua para la vida y de la legislación en Argentina. Se resalta aquí que los fenoles son comúnmente generados en varios tipos de industrias como las farmacéutica, textil y química entre otras, que está establecido su límite de emisión en los desagües cloacales, el cual es de 0,5 mg/l y que los clorofenoles se encuentran en la lista de sustancias orgánicas con un valor límite permitido muy bajo, de sólo 1 µg/l, lo que servirá de marco para el desarrollo de las secciones posteriores.

## 1.2 Tratamientos convencionales de aguas residuales industriales.

El proceso total del tratamiento de aguas en las plantas potabilizadoras consta de cuatro etapas: pretratamiento (físico), tratamiento primario (físicoquímico), tratamiento secundario (biológico) y tratamiento terciario o avanzado [Kiely, 1999]. En la Figura 1.2.a) se presenta el esquema del tratamiento de efluentes.

Figura 1.2.a): Esquema del tratamiento de efluentes.



1) **Pretratamiento:** conjunto de procesos requeridos si el agua no es de calidad adecuada como para iniciar el tratamiento primario. Las etapas son: desbaste, desarenado, flotación y homogenización.

*Desbaste:* rejas de gruesos evitan que los grandes materiales flotantes entren a la planta de tratamiento y puedan dañar bombas u otros equipos mecánicos. En general presentan aberturas de 4 a 9 cm. Si no hay almacenamiento las rejas de finos que presentan aberturas de 5 mm o menos se colocan después de las de gruesos, y si hay almacenamiento las rejas de finos se colocan a la salida de dichos depósitos. Ambos tipos de rejas se construyen en acero [Ramalho, 1996].

*Desarenado:* los tanques de almacenamiento permiten que al asentarse el agua, la materia en suspensión comience a decantar. El almacenamiento se realiza durante un periodo de tiempo adecuado que permite reducir la mayoría de los patógenos por exposición a la luz solar sin favorecer el crecimiento de otros organismos indeseables [Seoáñez Calvo, 2002].

*Flotación:* líquidos y sólidos menos densos que el agua flotan sobre esta, permitiendo su recolección en la superficie. Los sólidos se separan introduciendo burbujas de aire en el agua, que se adhieren a las partículas en suspensión y ascienden hacia la superficie [Sans Fonfría, 1989].

*Homogenización:* para que la depuradora pueda trabajar sin dificultades es necesario el equilibrado de muchos de los parámetros del afluente. La homogenización de caudal, la homogenización de carga de contaminantes orgánicos, el equilibrado de nutrientes y el equilibrado de pH, ya que sino, puede fallar el tratamiento primario [Nemerow, 1998].

2) Tratamiento primario: conjunto de procesos que reducen el color, la turbidez y las impurezas particuladas a niveles aceptables, preparando las aguas para el tratamiento biológico. Las etapas son: sedimentación, coagulación y floculación.

*Sedimentación*: decantación por gravedad para separar sólidos en suspensión, dando lugar a un fango primario que pueda ser tratado y vertido. Se recoge la materia flotante y las grasas. Mejores resultados se obtienen al realizar una sedimentación mejorada químicamente [Glynn Henry, 1999].

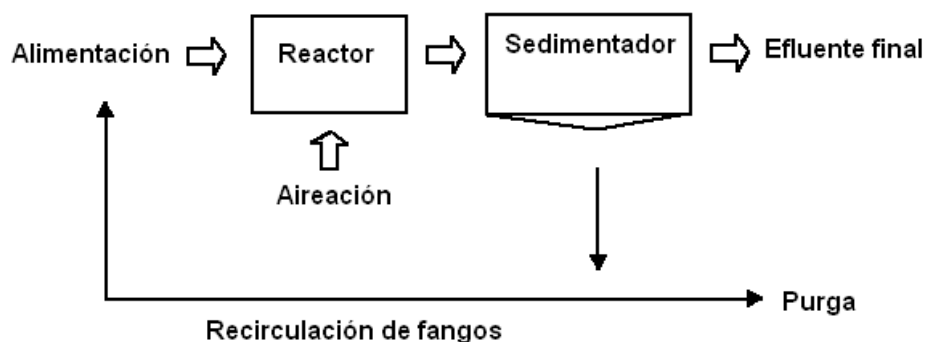
*Coagulación y floculación*: Se trata de que un agente químico cambie la carga eléctrica superficial de las partículas para hacerlas susceptibles a la agregación. Para elegir el coagulante deben identificarse las propiedades específicas de las partículas en suspensión. El agente floculante se agrega y mezcla rápidamente, hasta que se produce el miniflóculo y mediante agitación lenta se transforma en un flóculo de tamaño adecuado. Los coagulantes más comunes son  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeCl}_3$  que por hidrólisis generan el hidróxido metálico y liberan protones al medio, por lo que a veces es necesario realizar una corrección de pH al final del proceso y los floculantes mas comunes son copolímeros a base de acrilamida y almidones [Rigola Lapeña, 1990].

3) Tratamiento secundario: es el proceso en el cual se utiliza la materia orgánica biodegradable y los nutrientes (Nitrógeno y Fósforo) de las aguas residuales como fuente de energía y de carbono de una población bacteriana para reducir el contenido de componentes indeseables. El tratamiento puede ser aerobio (lodos activados y cultivo fijo) o anaerobio.

*Lodos activados*: el tratamiento consiste en poner en contacto en un medio aerobio, normalmente en una piscina de concreto armado aireada, el agua residual con flóculos biológicos previamente formados, en los que se adsorbe la materia orgánica y donde es degradada por las bacterias presentes. Junto con el proceso de degradación, y para separar los flóculos del agua, se ha de llevar a cabo una sedimentación, donde se realiza una recirculación de parte de los fangos, para mantener una elevada concentración de microorganismos en el interior de reactor, además de una purga equivalente a la cantidad crecida de organismos. Los parámetros básicos de funcionamiento son los referentes a la aireación, a la relación entre la carga orgánica y la cantidad de microorganismos disponibles en el sistema y a la “edad celular” o el tiempo que permanecen los fangos en el interior del sistema. En la Figura 1.2.b) se presenta el esquema del tratamiento con lodos activados.

*Cultivo fijo*: una de las formas para conseguir concentraciones suficientes de microorganismos, sin necesidad de recirculación, es favoreciendo su crecimiento en la superficie de sólidos. Se evitan de esta forma los posibles problemas en la sedimentación y recirculación de fangos, frecuente en los procesos clásicos de fangos activados. Sin embargo el aporte de oxígeno será de nuevo un factor importante, consiguiéndose en este caso bien en la distribución del líquido, o bien por movimiento del sistema [Tebbut, 1990].

Figura 1.2.b): Esquema del tratamiento con lodos activados.



*Tratamiento anaerobio:* consiste en una serie de procesos microbiológicos que ocurren dentro de un recipiente hermético, realizando la digestión de la materia orgánica con producción de metano. Pueden intervenir diferentes tipos de microorganismos, pero es desarrollado principalmente por bacterias. Requiere de instalaciones menos costosas que los procesos aeróbicos, y no hay necesidad de suministrar oxígeno, por lo que el proceso es más barato y el requerimiento energético es menor pero el proceso es más lento y requiere un mayor tiempo de contacto, lo que impide el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales [Orozco Jaramillo, 2005].

4) Tratamiento avanzado: los objetivos de estos procesos son tomar el agua tratada y mejorarla hasta una calidad muy alta. Las etapas son: filtración en medio granular, adsorción, tratamiento químico, lavado con aire y cloración.

*Filtración en medio granular:* es el proceso de pasar agua a través de un medio poroso con el objetivo de que el filtrado tenga una calidad mejor que el afluente. El medio suele ser arena. Mejora la calidad estética del agua y permite la separación de patógenos.

*Adsorción:* es el resultado de la atracción entre las moléculas de un adsorbente, por Ej.: carbón activado, zeolitas, arcillas naturales, etc. y las del adsorbato, el contaminante. La adsorción puede ser física o química. El adsorbente puede encontrarse en columnas o en lechos fijos.

*Tratamiento químico:* mejora la decantación por sales metálicas o polielectrolitos, reduce o enmascara olores, precipita el fósforo, corrige el pH y desinfecta.

*Lavado con aire:* se realiza para eliminar el amoníaco presente en las aguas residuales, que por desinfección puede convertirse en cloroaminas.

*Cloración:* proceso cuyo objetivo es destruir o convertir en inofensivos los microorganismos patógenos. Un buen desinfectante debe ser tóxico para los microorganismos a concentraciones muy por debajo de los umbrales de toxicidad para los humanos y animales superiores, debe provocar una alta tasa de mortalidad y ser suficientemente persistente para evitar rebrotes de organismos en los sistemas de distribución.

Los desinfectantes más utilizados son  $O_3$ , radiación UV y  $Cl_2$ , siendo este último el de uso más común [Tortora, 2007]. El principal inconveniente al utilizar  $Cl_2$ , es que éste es muy reactivo, y los subproductos de los compuestos orgánicos oxidados por él son indeseables por ej.: cantidades muy pequeñas de compuestos fenólicos pueden reaccionar con el  $Cl_2$  para generar clorofenoles que son más contaminantes que el fenol.

En esta segunda sección se ha tratado de manera muy general el proceso total de tratamiento del agua. Se resalta aquí que la desinfección puede verse comprometida si en las aguas a tratar se encuentran presentes los compuestos fenólicos, que por cloración se transforman en clorofenoles, además de que cuando se tienen aguas residuales industriales, estos tratamientos convencionales suelen ser inefficientes en su depuración.

### 1.3 El fenol como molécula tipo

El fenol puede tomarse como molécula tipo para un conjunto muy grande de contaminantes químicos que deben ser eliminados, es intermediario en la oxidación de p-clorofenol y de p-nitrofenol [Pintar, 1992] y de otros compuestos aromáticos de mayor tamaño [Kim, 2010]. Las técnicas de análisis han sido ya muy estudiadas ya sea por espectroscopia UV-VIS o HPLC.

Este como contaminante puede ser de origen natural o antropogénico, proveniente fundamentalmente de la actividad industrial. El fenol posee un olor característico detectado por la mayoría de las personas si está presente en 40 ppb en el aire y 1-8 ppm en el agua [<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0088tr.pdf>].

Este compuesto no figura en los listados como carcinogénico, pero es un veneno protoplasmático general y es corrosivo por contacto con cualquier tejido, entra al organismo por contacto con la piel y por inhalación. La principal fuente de exposición es en los procesos de manufactura, pero también está presente en productos de consumo como medicinas, algunos alimentos y el humo de los cigarrillos [<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115-c8.pdf>].

El fenol es tóxico para bacterias y hongos por lo que es usado como antibacterial y desinfectante [Park, 2001] y también es usado en medicina como anestésico local [De Chellis, 2011]. En general es utilizado como intermediario en la producción de resinas fenólicas, en la elaboración de madera contrachapada y adhesivos, en la construcción, en la industria automotriz y de electrodomésticos entre otras. También es usado para la producción de fibras sintéticas como el nylon y resinas epoxi [Weissermel, 1981].

La exposición prolongada a este contaminante puede producir efectos crónicos como convulsiones, vómitos, dolor de cabeza, pérdida del apetito, debilidad, mareos y provocar la muerte ya que produce grandes daños en hígado, corazón, pulmones y riñones [<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/phenol/recognition.html>]. En la Tabla 1.3 se presentan las propiedades fisicoquímicas más importantes de este compuesto [CRC Press, 1981].

Tabla 1.3: Propiedades químicas y físicas del fenol.

Fórmula	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Peso Molecular (g/mol)	94,11
Temp. Fusión (°C)	43
Temp. Ebullición (°C)	181,75
Solub. en agua, alcohol, éter, CS <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub>	Soluble
Solub. en acetona, benceno, CCl <sub>4</sub>	Soluble en todas proporciones
pKa (20°C)	9,89

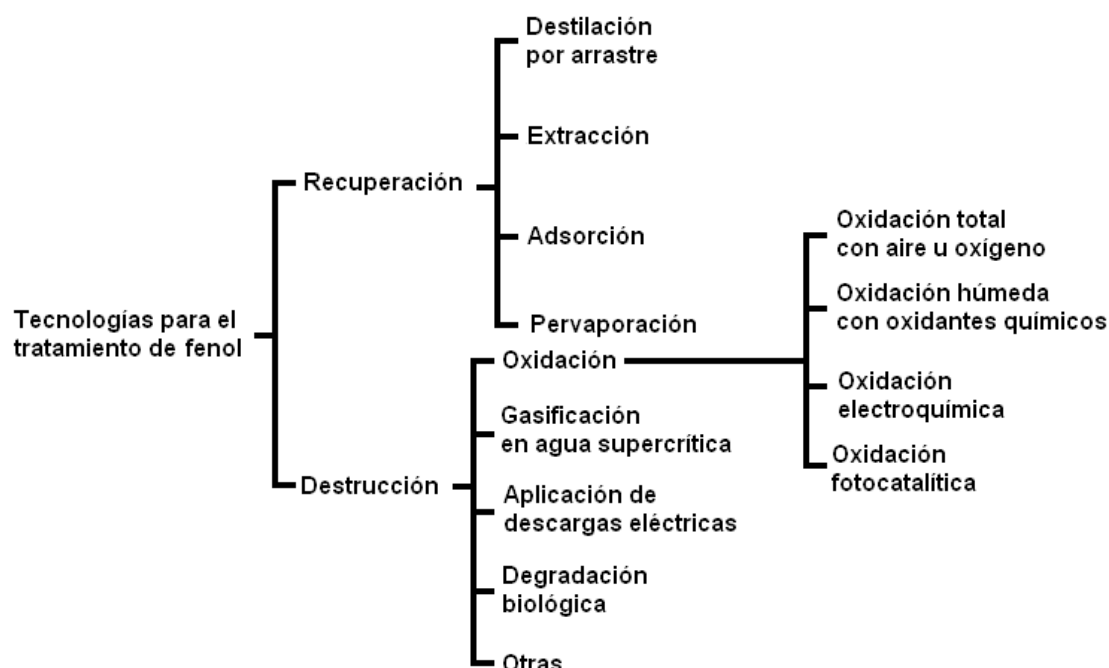
En esta tercera sección se han expuesto los efectos que tiene el fenol sobre la salud y sus propiedades fisicoquímicas más importantes. Se resalta aquí la importancia de la eliminación de este contaminante presente en efluentes industriales, que es soluble en agua y que cuando se lo somete al proceso de desinfección en las plantas potabilizadoras se convierte en un contaminante mucho más nocivo para la salud y menos amigable con el medioambiente.

#### 1.4 Tecnologías para el tratamiento de fenol en soluciones acuosas

Los tratamientos de los efluentes acuosos con contenido de fenol son diferentes según se quiera recuperar o destruir el contaminante. La recuperación de fenol de las aguas de desecho puede llevarse a cabo mediante varias operaciones unitarias de transferencia de materia como destilación por arrastre, extracción, adsorción, y pervaporación entre otras; mientras que la destrucción de fenol de las aguas residuales puede llevarse a cabo por algunos métodos como: oxidación total con aire u oxígeno (no catalítica, catalítica o de polimerización), oxidación húmeda con oxidantes químicos (con ozono, con peróxido de hidrógeno o con otros compuestos químicos), oxidación electroquímica (electro-oxidación indirecta u oxidación anódica directa), oxidación fotocatalítica, gasificación en agua supercrítica, aplicación de descargas eléctricas, otras técnicas proveedoras de energía, tratamientos bioquímicos y procesos combinados secuenciales [Busca, 2008]. En la Figura 1.4 se presenta un esquema donde se enumeran las tecnologías para el tratamiento de fenol en soluciones acuosas.

En primer lugar se describen brevemente las tecnologías de recuperación de fenol y posteriormente las de destrucción del mismo, a modo de resumen en la Tabla 1.4.a) se presentan las condiciones de operación para las tecnologías de recuperación de fenol y en la Tabla 1.4.b) se presentan las condiciones de operación para las tecnologías de destrucción de fenol.

Figura 1.4: Esquema de las tecnologías para el tratamiento de fenol en soluciones acuosas.



### 1) Destilación por arrastre

Permite la separación de los constituyentes de una mezcla líquida mediante la evaporación y condensación ulterior de los mismos. Se trata de volatilizar una sustancia pasando vapor de agua a través de una mezcla conteniendo el componente y agua reduciendo así la temperatura de vaporización **[Costa López, 1991]**. Las soluciones de fenol-agua a presión atmosférica presentan un azeótropo de mínima a  $T = 99,5^{\circ}\text{C}$  con  $X_{\text{fenol}}$  de 9,2 % m/m **[Chauvel, 1989]**.

### 2) Extracción

Permite la separación de los distintos constituyentes de una mezcla líquida mediante la utilización de un solvente selectivo del producto que se desea extraer y puede realizarse en modo batch o en modo continuo **[García Castelló, 2006]**. Para la extracción en batch de fenol se requiere un reactor de vidrio agitado y metil isobutil cetona con NaOH **[Palma, 2007]**, mientras que para la extracción en continuo es necesario un equipamiento más sofisticado **[Cladera, 2000]**.

### 3) Adsorción

Permite la separación del constituyente de una mezcla líquida por su interacción con la superficie de un sólido mediante fuerzas de van der Waals o por la formación de enlaces químicos tratándose así de adsorción física y adsorción química respectivamente **[King, 1979]**. El adsorbente de fenol por excelencia es el carbón activado y se puede trabajar en modo batch utilizando elenmeyers de vidrio **[Hameed, 2008]** como en modo continuo usando un reactor de vidrio de lecho fijo **[Lua, 2009]**.

#### 4) Pervaporación

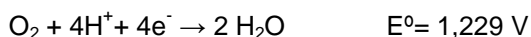
Proceso de separación con membranas aplicado a mezclas líquidas de compuestos miscibles, en el que a partir de una corriente de alimentación se obtienen dos corrientes líquidas, cada una de ellas más concentrada en sus componentes que la alimentación inicial, de un lado de la membrana se recoge el permeado en forma de vapor, mientras por el otro lado circula el líquido de alimentación cuya separación se busca. Posteriormente se procede a condensar este vapor, generando como producto un líquido permeado **[Restrepo, 2007]**. Las membranas más utilizadas son de PEBA, una familia de copolímeros con micro-estructuras bifásicas de poliamida y de poliéter **[Hao, 2009]**.

Tabla 1.4 a): Condiciones de operación para las tecnologías de recuperación de fenol.

Técnica de recuperación	Temperatura (°C)	Presión (atm)
Destilación	95-180	1
Extracción	20-50	1
Adsorción	20-50	1
Pervaporación	20-50	1

#### 5) Oxidación total con aire u oxígeno

*Oxidación húmeda no catalítica (Wet Air Oxidation, WAO)*: es utilizada para tratar efluentes industriales a elevadas presiones y temperaturas **[Imamura, 1999]**. El oxígeno presenta propiedades oxidativas, de acuerdo con su potencial estándar de reducción, tanto en medio ácido como básico **[CRC Press, 1981]**



La materia orgánica insoluble se convierte en soluble sin emitir NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, etc. La mineralización total es imposible, porque los compuestos oxigenados de bajo peso molecular resultan refractarios a la oxidación, por ej.: ácidos de cadena corta **[Luck, 1999]**. La transferencia de masa del oxígeno de la fase gas a la líquida y la velocidad de reacción en la fase líquida, controlan la velocidad de la reacción total. Las variables de operación más importantes son la presión, la temperatura y el pH. La influencia del pH en la WAO se puede atribuir a las diferentes reacciones vía radicales libres, a la variación en la solubilidad del oxígeno y a los cambios en la estructura química del fenol **[Bhargava, 2006]**. La WAO se puede realizar como un tratamiento previo al biológico cuando se tratan efluentes con compuestos fenólicos **[Suárez-Ojeda, 2008]**.

Cuando la WAO se realiza en condiciones superiores al punto crítico del agua (374,2°C y 22,1 MPa), recibe el nombre *Oxidación húmeda supercrítica (Supercritical Water Oxidation, SCWO)* y tiene la ventaja de que el proceso se produce en una sola fase, por lo que la oxidación es muy rápida **[Pérez, 2004]**.



*Oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO):* la utilización de catalizadores convierte los procesos WAO es más interesantes, ya que permiten alcanzar una elevada conversión a menores temperaturas y presiones.

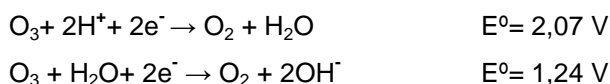
La catálisis homogénea es muy efectiva pero la recuperación del catalizador desde el efluente tratado requiere costos adicionales de separación. Por eso la catálisis heterogénea presenta un panorama más atractivo, debido a que los catalizadores suelen ser fácilmente recuperables y reusables [Hamoudi, 1998].

Para que se produzca una reacción catalítica heterogénea son necesarios los siguientes pasos: difusión de los reactivos a la superficie, adsorción de los reactivos sobre la superficie, reacción en la superficie, desorción de los productos desde la superficie y difusión de los productos desde la superficie. [Thomas, 1997]. Para la selección del catalizador se debe compatibilizar la facilidad de acceso de los reactivos y la salida de los productos con la mayor superficie expuesta posible donde se distribuya la fase activa. La cual puede ser un metal noble soportado sobre un óxido metálico, donde los pretratamientos como la calcinación tienen un efecto remarcado en la actividad catalítica y en la estabilidad del catalizador o un óxido metálico, que son estables en elevados estados de oxidación, aunque estos suelen ser menos activos que los metales nobles, pero son más resistentes al envenenamiento. Los soportes también pueden ser arcillas pilareadas que en su forma natural se consideran catalíticamente inactivas pero que por intercalación de especies poliméricas cambian sus propiedades;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que en general mejora la estabilidad de los catalizadores de metales nobles; carbón activado que presenta la ventaja de regenerarse a temperaturas menores que los óxidos metálicos [Pirkanniemi, 2002].

*Polimerización oxidativa en presencia de enzimas:* la tirosinasa [Seetharam, 2003] y la lacasa [Tanaka, 2010] pertenecen al grupo de las polifenoloxidasas y convierten el fenol mediante la utilización de oxígeno en o-quinonas y estas en oligómeros más pesados que pueden ser fácilmente filtrados y/o adsorbidos por un sólido, se trabaja en modo batch a temperaturas cercanas a la ambiente aunque también se puede trabajar en condiciones supercríticas de  $\text{CO}_2$  [Amaral, 2009].

#### 6) Oxidación húmeda con oxidantes químicos

*Oxidación con ozono:* Se puede tratar del ozono molecular activando directamente sobre los sitios nucleofílicos de los compuestos orgánicos o bien de los radicales que surgen de su descomposición atacando a dichos compuestos. La reacción directa es más selectiva y por lo tanto más lenta, en cambio la reacción por vía radicales libres es menos selectiva y más rápida. Como la descomposición del ozono es catalizada por iones  $\text{OH}^-$ , la reacción directa predomina en medio ácido [Wu, 2000]. El ozono es uno de los oxidantes más fuertes de acuerdo con su potencial estándar de reducción tanto en medio ácido como básico [CRC Press, 1981].

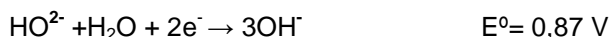


La reacción directa del ozono con el fenol sigue una cinética de primer orden [Turhan, 2008] y la presencia de catalizadores en fase homogénea como  $Mn^{+2}$ , aumentan la conversión [Andreozzi, 1999].

*Oxidación con peróxido de hidrógeno (Wet Peroxide Oxidation, WPO):* puede ser no catalítica, catalítica homogénea, catalítica heterogénea o mediante enzimas.

- *Oxidación no catalítica con peróxido de hidrógeno.*

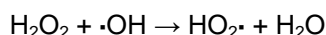
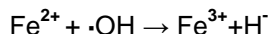
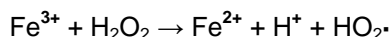
El peróxido de hidrógeno es barato, relativamente fácil de almacenar, y es un reactivo amigable con el medioambiente. Es un oxidante fuerte en medio ácido como básico de acuerdo con su potencial estándar de reducción [CRC Press, 1981].



Pero su reactividad es baja comparada con técnicas combinadas con  $O_3$  o radiación UV [Kamanev, 1995].

- *Oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno homogénea: reacción de Fenton.*

Se produce un elevado flujo de radicales  $\cdot OH$  que puede oxidar compuestos orgánicos en solución mediante una sal de Hierro y peróxido de hidrógeno.



Son necesarias grandes cantidades de reactivos para alcanzar un elevado grado de mineralización y se debe tener un buen control del pH para que no precipite el hidróxido metálico. La reacción se lleva a cabo en modo batch [Santos, 2007]. Se han encontrado productos de acoplamiento de radicales como intermediarios de la reacción los cuales son muy tóxicos [Poerschmann, 2009]. En las reacciones denominadas tipo Fenton, se parte de  $Fe^{+3}$  (o  $Cu^{+2}$ ) el cual se reduce "in situ" por el material orgánico presente para dar lugar posteriormente a la reacción de Fenton [Aguiar, 2007].

- *Oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno heterogénea: reacción de Fenton heterogénea.*

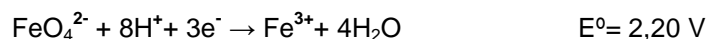
La reacción de Fenton homogénea presenta el inconveniente de la separación del catalizador y su regeneración, por lo que se puede soportar el catión metálico en zeolitas, sílice o arcillas [Navalon, 2010]. La reacción tipo Fenton se puede llevar a cabo de manera heterogénea soportando el Cobre en arcillas [Caudo, 2008].

- *Polimerización oxidativa con peróxido de hidrógeno catalizada por peroxidasa.*

El fenol se polimeriza mediante un mecanismo radicalario en presencia de peróxido de hidrógeno utilizando como catalizador peroxidasa, los polímeros de elevado peso molecular son insolubles y pueden ser separados por filtración. El inconveniente es que las enzimas son muy costosas debido al proceso de purificación y muy sensibles a la desactivación por reacciones químicas secundarias [Wilberg, 2002].

*Oxidación con otros compuestos químicos:* la oxidación con  $\text{KMnO}_4$  o  $\text{Cl}_2$  no son amigables con el medio ambiente debido a la producción de compuestos orgánicos clorados o a la disolución de manganeso [Throop, 1976].

Recientemente se ha trabajado con ferrato de potasio el cual posee un potencial estándar de reducción elevado [CRC Press, 1981].



Se trabaja en modo batch a pH fijo y temperatura ambiente. La descomposición del fenol aumenta con la concentración de ferrato y presenta un máximo para  $\text{pH}=9,2$  a partir del cual el potencial de reducción del ferrato disminuye como lo indica el correspondiente diagrama de Pourbaix [Graham, 2004].

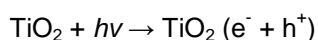
#### 7) Oxidación electroquímica

*Electro-oxidación indirecta (electro Fenton):* el uso del cloro y el de hipoclorito generado anódicamente para destruir contaminantes es conocido pero puede generar compuestos orgánicos clorados. En la reacción de Fenton el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el  $\text{Fe}^{2+}$  se aplican externamente mientras que en electro Fenton el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el  $\text{Fe}^{2+}$  pueden generarse electroquímicamente. Existen varios modos de operación, a saber: agregando externamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , agregando externamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  y utilizando un ánodo de sacrificio de Fe como fuente de  $\text{Fe}^{2+}$ , agregando externamente  $\text{Fe}^{2+}$  y reduciendo el  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el cátodo; reduciendo el  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el cátodo y utilizando un ánodo de sacrificio de Fe y en todos los casos se regenera el  $\text{Fe}^{2+}$  en el cátodo, la ventaja es que de esta manera se obtiene un mejor control de la producción de  $\cdot\text{OH}$  [Qiang, 2003].

*Oxidación anódica directa:* la oxidación de los contaminantes puede ocurrir directamente en el ánodo por la generación de “oxígeno activo” fisisorbido ( $\cdot\text{OH}$ ) cuando se trabaja con un electrodo de diamante dopado con boro (boron doped diamond, DDB) o quimisorbido ( $\text{MO}_{x+1}$ ) al trabajar con un electrodo de óxido mixto de rutenio (ruthenium mixed metal oxide, Ru-MMO). El fisisorbido conduce a la oxidación completa y el quimisorbido a la oxidación selectiva. El problema es la desactivación que se produce por la formación de depósitos carbonosos sobre el electrodo [Yavuz, 2010].

#### 8) Oxidación fotocatalítica

Este proceso se lleva a cabo mediante radiación UV y  $\text{TiO}_2$ . La anatasa es de bajo costo, no tóxica, resistente a la fotocorrosión y presenta gran poder oxidativo. Al irradiar con radiación UV, en la anatasa se generan pares de electrón – hueco, que son los transportadores de carga, los cuales se pueden recombinar y disipar su energía o estar disponibles para las reacciones redox con especies adsorbidas en la superficie o localizadas en la doble capa eléctrica que rodea a la partícula.



El tamaño de partícula incide sobre la eficiencia de la reacción, por lo que el método de preparación del sólido es muy importante [Liu, 2008]. También se ha trabajado con metales nobles soportados en el  $\text{TiO}_2$  para aumentar la actividad, lo que se ha atribuido a una disminución en la velocidad de recombinación de las cargas ya que las partículas de metal actúan como colectores de electrones. [Hidalgo, 2011]. Para realizar la fotocatalisis es necesario contar con una lámpara para llevar a cabo la irradiación.

#### 9) Gasificación en agua supercrítica (Supercritical Water Gasification, SCWG)

Trata de la conversión de materia orgánica en productos gaseosos como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  mediante reacciones químicas en agua por encima de su punto crítico. En modo batch utilizando un reactor de cuarzo ubicado en un horno de precalentamiento, los productos mayoritarios son monóxido de carbono y metano [Di Leo, 2007]. Mediante el agregado de Ni se obtienen mejores resultados por tratarse de un catalizador adecuado para esta reacción [Di Leo, 2008]. Aunque ambos procesos resultan costosos energéticamente.

#### 10) Aplicación de descargas eléctricas

Estas técnicas presentan una alta eficiencia, entre ellas se encuentran la descarga electro hidráulica, la descarga en pulso corona y descarga luminiscente. La descarga en pulso corona es la más utilizada porque permite hacer la descarga directamente en solución acuosa y mediante la descarga se generan radicales capaces de degradar el contaminante [He, 2005].

#### 11) Degradación biológica

La degradación microbiana de fenoles se ha dado como resultado del aislamiento de un gran número de microorganismos que pueden crecer en este medio utilizando carbono como fuente de energía. Entre ellos se encuentran: la familia de las pseudomonas y otros organismos como serratia marcescens, bacillus subtilis, bacillus brevis, rhodococcus erythropolis, alcaligenes faecalis, burkholderia cepacia y candida tropicales, siendo las primeras las más utilizadas [Wang, 2011]. La inmovilización de las bacterias es una técnica eficaz para protegerlas de las altas concentraciones de fenol, que causan la inhibición y para permitir su reutilización [Al-Zuhair, 2011].

También se ha probado la combinación en secuencias de varias de las técnicas descritas anteriormente. A modo de resumen en la Tabla 1.4.b) se presentan las condiciones de operación para las tecnologías de destrucción de fenol.

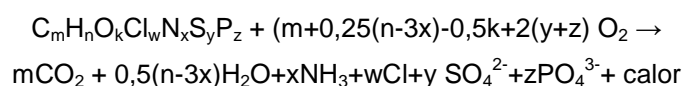
Tabla 1.4 b): Condiciones de operación para las tecnologías de destrucción de fenol.

Técnica de destrucción	Temperatura (°C)	Presión aire (atm)	Reactivos	Fuente de energía adicional	Concentración inicial de fenol (g/l)
WAO	180-315	20-160	Aire, H <sup>+</sup>	-----	10-100
SCWO	400-650	250-350	Aire	-----	10-100
CWAO	100-200	3-35	Aire/catalizador	-----	10-100
Ozonización	20-50	1	O <sub>3</sub> /catalizador	-----	6x10 <sup>-5</sup>
CWPO (Fenton)	20-50	1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , FeSO <sub>4</sub> , H <sup>+</sup>	-----	0,1
Peroxidación	20-50	1	Enzima, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sup>+</sup>	-----	0,1
Electroox. Ind.	20-50	1	O <sub>2</sub> , FeSO <sub>4</sub> , H <sup>+</sup>	1 V	1
Oxid. Anódica	20-50	1	electrodos	4-15 V	0,02
Oxid. Fotocat.	20-50	1	TiO <sub>2</sub>	hν (λ<400nm)	0,04
SCWG	600	250-350	-----	-----	50
Descargas	20-50	1	H <sup>+</sup> , electrodo Pt	1000 V	0,3
Degradación	20-50	1	Colonias	-----	0,4

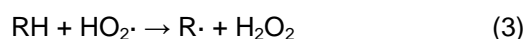
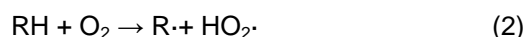
En esta cuarta sección se comentan brevemente las posibles tecnologías a utilizarse para la recuperación y la destrucción de fenol. La selección de la técnica adecuada dependerá de la cantidad de fenol presente en el efluente. Se destaca aquí que la CWAO presenta un atractivo muy interesante, debido a su elevada conversión para concentraciones de fenol elevadas.

### 1.5 Procesos industriales para la eliminación de fenol

De entre la amplia gama de procesos industriales para la eliminación de fenol de las aguas de desecho, los más utilizados son WAO y CWAO. La oxidación húmeda con aire u oxígeno (WAO) involucra una fase gaseosa y una fase líquida. El oxígeno disuelto con gran poder oxidante debido a su elevada solubilidad a altas presiones y temperaturas reacciona con los contaminantes presentes en las aguas de desecho. Con el diseño adecuado del reactor es posible obtener conversiones mayores al 90%. El balance de materia se puede esquematizar de la siguiente manera:



Donde el calor es 435 Kj/mol de oxígeno en reacción, por lo que después de la misma el efluente del reactor debe ser enfriado mediante intercambiadores de calor, la presión se reduce y la fase gaseosa se separa de la fase líquida. Los factores críticos a tener en cuenta para el diseño de un reactor son la cinética de la reacción y la transferencia de masa. La transferencia de masa del oxígeno de la fase gaseosa a la líquida y la velocidad de la reacción en la fase líquida, controlan la velocidad global del proceso. El mecanismo de reacción general es el siguiente:



En la Tabla 1.5.a) se presentan los procesos WAO industriales más importantes. El proceso Zimpro es el más antiguo y más utilizado debido a que genera efluentes biodegradables, seguido por el proceso Vertech que requiere de lavados regulares con ácido nítrico para su correcto mantenimiento.

Tabla 1.5 a): Procesos WAO industriales más importantes [Bhargava, 2006].

Proceso WAO	Reactor	T (°C)	P ( atm)	t. (min)
<b>Zimpro</b>	Columna de burbujeo	150-325	20-120	20-240
<b>Wetox</b>	Batería de tanques	200-250	40-110	30-60
<b>Vertech</b>	Tubos concéntricos con intercambiador de calor	180-280	84-110	60
<b>Kenox</b>	Tubos concéntricos con sonda ultrasonido	200-240	40-45	40
<b>Oxijet</b>	Reactor tubular con inyector a chorro	140-300	-----	< 5

Mediante la utilización de catalizadores se intenta superar la limitación térmica de la ecuación (2), con una energía de activación que puede ser mayor a 100-200 KJ/mol [Debellefontaine, 2000]. La oxidación catalítica con aire u oxígeno (CWAO) puede ser homogénea o heterogénea.

Para los procesos catalíticos homogéneos se pueden utilizar los mismos tipos de reactores que para la WAO y el mayor inconveniente es la necesidad de recuperar o remover el catalizador del efluente del reactor. Para los procesos catalíticos heterogéneos es más fácil la recuperación del catalizador del medio de reacción, aunque problemas de desactivación del catalizador por sinterizado, envenenamiento de sitios activos o adsorción de los intermediarios de reacción en la superficie, además de la posibilidad de que en las condiciones de pH de trabajo el componente activo se disuelva son cuestiones a tener en cuenta.

En principio, la ventaja de la CWAO sobre la WAO se debe a que las condiciones de temperatura y presión son menos severas, lo que implica reducción de costos en energía y en espesor de las paredes del reactor, pero la corrosión causada por el medio de reacción de la oxidación húmeda catalítica hace que se requieran materiales más resistentes y esto incrementa drásticamente los costos. En la Tabla 1.5.b) se presentan los procesos CWAO industriales más importantes.

Tabla 1.5 b): Procesos CWAO industriales más importantes [Bhargava, 2006].

Proceso CWAO	Reactor	T (°C)	P (atm)	t (min)	Catalizador
Lowprox	Columna de burbujeo	< 200	5-20	60- 180	Fe <sup>+2</sup> ácido/oxígeno
Ciba- Geigy	Columna de burbujeo	300	200	180	Cu <sup>+2</sup> /aire
ATHOS	Tanque agitado	235-250	44-54	60	Cu <sup>+2</sup> /oxígeno
WPO	Tanque agitado	90-130	1-5	60	Fe-Cu-Mn
ORCAN	Tanque agitado	120	3		Fe <sup>+2</sup> /aire+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Nippon Shokubai *	Reactor monolítico	160-270	9-80	60	Pt-Pd/TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>
Osaka Gas *	Columna de burbujeo	250	68	24	Pellets Fe-Co-Ni-Ru-Pd-Pt- Cu-Au-W/ TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>

\* Procesos catalíticos heterogéneos

Los procesos Nippon Shokubai y Osaka Gas logran oxidar compuestos refractarios como ácido acético y amoníaco utilizando metales nobles soportados, el Ciba- Geigy involucra una sal de cobre que se separa como sulfuro y se recicla en el reactor, el Lowprox requiere presiones menores pero incrementa los tiempos de residencia y el WPO utiliza un catalizador en fase homogénea que debe ser recuperado a pH=9 por precipitación [Luck, 1996].

Un proceso más novedoso es el CALIPHOX, que cuenta con una unidad de preconcentración de contaminantes orgánicos por adsorción, a elevadas temperaturas y presiones se produce la desorción y en un reactor de tres lechos se produce la oxidación por el catalizador [Levec, 2007].

En esta quinta sección se han comentado los principales procesos utilizados industrialmente para la eliminación de fenol de las aguas residuales y los beneficios potenciales de la CWAO industrial sobre los tradicionalmente empleados de la WAO, que son el atractivo para seguir investigando en este campo siendo el mayor desafío encontrar un proceso CWAO a escala industrial para tratar efluentes específicos y que al mismo tiempo sea amigable con el medio ambiente.

### 1.6 Catalizadores Mn- Ce- O para CWAO de fenol

En cualquier proceso catalítico es posible la formación de productos de oxidación parcial más tóxicos que el contaminante que se desea degradar, por lo que un catalizador aceptable debe presentar las siguientes propiedades: elevada velocidad de oxidación, ser no selectivo, promover la oxidación total, ser estable física y químicamente en soluciones ácidas calientes, mantener elevada actividad durante un tiempo prolongado a temperaturas elevadas siendo insensible al envenenamiento. El soporte catalítico incrementa el área superficial de la fase activa (metal u óxido metálico) proveyendo una matriz que permita su dispersión en partículas más pequeñas, inhibe el sinterizado de la fase activa y mejora la estabilidad térmica y química lo que determinará en gran medida la vida útil del catalizador [Matatov-Meytal, 1998].

Muchos autores han reportado que el sistema catalítico Mn-Ce-O presenta una elevada actividad para el tratamiento CWAO de efluentes contaminados con compuestos fenólicos. En la Tabla 1.6 se presentan a modo de resumen las condiciones de operación de los trabajos citados.

Tabla 1.6: Condiciones de operación CWAO con catalizadores oxídicos de Mn y Ce para el tratamiento de compuestos fenólicos.

Catalizador	T (°C)	P <sub>O2</sub> (atm)	C <sub>cat</sub> (g/L)	C <sub>fenol</sub> (g/L)	t (min.)	Reactor	Ref.
MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	220	10		2	20	flujo	[Imamura,1988]
MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	390	241		2		flujo	[Ding, 1995]
MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	80-130	2-25	1-5	0,13-10	30	autoclave	[Hamoudi,1999]
CuO-CeO <sub>2</sub>	80	10		2	15	autoclave	[Hocevar, 2000]
K-Mn-Ce-O	110	5	5	1	10-20	autoclave	[Hussain, 2001]
Mn/Ce x%	110	5	5	1	20	autoclave	[Chen, 2001]
Mn-Ce-O	150	44	5	1	20	autoclave	[Arena, 2010]



### **1.7 Motivación para la realización de este trabajo de Tesis**

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la Industria Química, y otras industrias relacionadas con ella, están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. Muchos de los desechos acuosos contienen fenol, el cual es extremadamente tóxico y le confiere olor y gusto al agua, aun cuando su concentración se encuentre en partes por billón.

La eliminación por incineración y la separación por adsorción han sido las técnicas tradicionales utilizadas para el tratamiento de estos desechos, pero ambas presentan problemas secundarios como la contaminación del aire y la acumulación de adsorbentes contaminados. Por tal motivo la WAO es una alternativa para el tratamiento de este tipo de efluentes aunque requiere elevadas temperaturas y presiones por lo que el uso de catalizadores promete mejores resultados y menor costo energético. La CWAO puede ser homogénea o heterogénea, la primera presenta el inconveniente de la separación del catalizador por lo que la segunda parece más apropiada.

Como se mencionó en el apartado de “Oxidación total con aire u Oxígeno”, los catalizadores sólidos trabajan adsorbiendo al menos uno de los reactivos sobre la superficie, por eso el conocimiento del fenómeno de adsorción es necesario para comprender la catálisis. La adsorción sobre superficies sólidas es un fenómeno complejo, se trata de sitios con una distribución de energías de adsorción y de superficies irregulares. La densidad de sitios de adsorción puede ser baja o alta, las moléculas adsorbidas pueden moverse o no, pueden ser independientes unas con otras o pueden interactuar con sus vecinos. Las fuerzas de unión a la superficie pueden ser de tipo físico, como las de van der Waals o de tipo químico, involucrando la formación de enlaces químicos.

En este sentido, el estudio de la primera etapa del mecanismo de adsorción del sistema catalítico Mn-Ce-O para la eliminación de fenol resulta muy interesante. En este trabajo se presenta además la síntesis, caracterización y prueba de catalizadores Mn-Ce-O obtenidos por co-precipitación en dos medios alcalinos distintos dopados con una sal de cobre.

## Bibliografía

- (<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/phenol/recognition.html>)(24/09/2012).
- Aguiar A., Ferraz A., *Chemosphere*, 66 (2007) 947-954.
- Al-Zuhair S., El-Naas M., *Biochemical Engineering Journal*, 56 (2011) 46-50.
- Amaral P., Garcia D. , Cardoso M. , Mendes M. , Coelho M. A., Pessoa F., *Int. J. Mol. Sci.* , 10 (2009), 5217-5223.
- Andreato R., Caprio V., Insola A. , Marotta R., *Catalysis Today*, 53 (1999) 51- 59.
- Arena F., Italiano C., Raneri A., Saja C., *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 321–328.
- Bhargava S. K., Tardio J., Prasad J., Foges K, Akolekar D. B., Grocott S. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 1221-1258.
- Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L., *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 265-288.
- Campbell N.A., Reece J.B., *Biología*, Cap. 3, Ed. Panamericana, 7<sup>ma</sup> ed., 2007.
- Caudo S., Genovese C., Perathoner S., Centi G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 107 (2008) 46-57.
- Chauvel A., Lefebvre G., *Petrochemical Processes*, Chap. 4, vol 1, 2<sup>nd</sup> ed., Ed. Technip, 1989.
- Chen H., Sayari A., Adnot A., Larachi F., *Applied Catalysis B: Environmental*, 32 (2001) 195-204.
- Cladera A., Miró M., Estela J. M., V. Cerda, *Analytica Chimica Acta*, 421 (2000) 155-166.
- Costa Lopez J., Cervera March S., Cunill Garcia F., Esplugas Vidal S., Mans Teixidó C., Mata Alvarez F., *Curso de Ingeniería Química*, Cap.2, 1<sup>era</sup> ed., Ed. Reverté, 1991.
- De Chellis D. M, Cortazzo M. H., *Techniques in Regional Anesthesia and Pain Management*, 15 (2011) 74-80.
- Debellefontaine H., Foussard J. N., *Waste Management*, 20 (2000) 15-25.
- DiLeo G.J., Neff M. E, Kim S., Savage P. E., *Energy & Fuels*, 22 (2008) 871-877.
- DiLeo G.J., Neff M. E., Savage P. E., *Energy & Fuels*, 21 ( 2007) 2340-2345.
- Ding, Z.Y., Aky S.N.V.K., Abraham M.A., *Environ. Sci. Technol.* , 29 (1995) 2748.
- Environmental Protection Agency U.S., *Toxicological review of phenol* (CAS No. 108-95-2), 2002. (<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0088tr.pdf>) (24/09/2012).
- García Castelló E., *Operaciones básicas: manual de aula*, Cap. 1, 1<sup>era</sup> ed., Ed. UPV, 2006.
- Glynn Henry J., Heinke G. W., *Ingeniería Ambiental*, Cap.12, Ed. Prentice-Hall, 2<sup>da</sup> ed., 1999.
- Graham N., Jiang C.C., Li X.Z., Jiang J.Q., Ma J., *Chemosphere*, 56 (2004) 949-956.

- *Guías para la calidad del agua potable*, Vol. 1, Ed. OMS, 3<sup>era</sup> ed., 2006. ([http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwg/gdwq3\\_es\\_full\\_lowres.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/gdwq3_es_full_lowres.pdf)) (24/09/2012).
- Hameed B. H., Rahman A. A., *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 576-581.
- Hamoudi S., Belkacemi K., Larachi F., *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 3569-3576.
- Hamoudi S., Larachi F., Sayari A., *Journal of Catalysis*, 177 (1998) 247-258.
- *Handbook of chemistry and physics*, ed. 62, Ed. CRC Press, 1981.
- Hao X., Pritzker M., Feng X., *Journal of Membrane Science*, 335 (2009) 96-102.
- He Z., Liu J., Cai W., *Journal of Electrostatics*, 63 (2005) 371-386.
- Hidalgo M.C, Murcia J.J., Navío J.A., Colón G., *Applied Catalysis A: General*, 397 (2011) 112-120.
- Hocevar S., Krašovec U.O., Orel B., Aricó A.S., Kim H., *Applied Catalysis B: Environmental*, 28 (2000) 113-125.
- Hussain S. T., Sayari A., Larachi F., *Journal of Catalysis*, 201 (2001) 153-157.
- Imamura S., Fukuda I., Ishida S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 718.
- Imamura S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 1743-1753.
- Judson King C., *Procesos de separación*, Cap.1, 1<sup>era</sup> ed, Ed. Reverte, 1979.
- Kamenev S., Kallas J., Munter R., Trapido M., *Waste Management*, 15 (1995) 203-208.
- Kiely G., *Ingeniería Ambiental*, Cap. 12, Ed. Mc Graw Hill, 1<sup>era</sup> ed., 1999.
- Kim K.H., Ihm S.K., *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 16-34.
- Levec J., Pintar A., *Catalysis Today*, 124 (2007) 172-184.
- Liu S., Jaffrezic N., Guillard C., *Applied Surface Science*, 255 (2008) 2704-2709.
- Lua A. C., Jia Q., *Chemical Engineering Journal*, 150 (2009) 455-461.
- Luck, F., *Catalysis Today*, 27 (1996) 195-202.
- Luck, F., *Catalysis Today*, 53 (1999) 81-91.
- Maderey Rascón, L.E., *Principios de Hidrogeografía. Estudio Del Ciclo Hidrológico*, Cap. 1, Ed. UNAM, 1<sup>era</sup> ed., 2005.
- Marco regulatorio para la concesión de los servicios de provisión de agua potable y desagües cloacales, *Ley 26.221*. (<http://mepriv.mecon.gov.ar/Normas/26221.htm>) (24/09/2012).
- Matatov-Meytal Y. I., Sheintuch M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 309-326.
- Navalón S., Alvaro M., García H., *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 1-26.
- Nebel B.J., Wrigth R.T., *Ciencias ambientales: ecología y desarrollo sostenible*, Cap. 13, Ed. Prentice Hall, 6<sup>ta</sup> ed., 1999.
- Nemerow N. L., Dasgupta A., *Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos*, Cap. 9, Ed. Díaz de Santos S. A., 1<sup>era</sup> ed., 1998.

- Orozco Jaramillo A., *Bioingeniería de Aguas Residuales: Teoría y Diseño*, Cap. 3, Ed. Acodal, 1<sup>era</sup> ed., 2005.
- Palma M.S.A., Paiva J.L., Zilli M., Converti A., *Chemical Engineering and Processing*, 46 (2007) 764-768.
- Park E.S., Moon W.S., Song M.J., Chung K.H., Yoon J.S., Kim M.N., *International Biodeterioration & Biodegradation*, 47 (2001) 209-214.
- Pérez I.V., Rogaka S., Branion R., *J. of Supercritical Fluids*, 30 (2004) 71-87.
- Pintar A., Levec J., *Chemical Engineering Science*, 47 (1992) 2395-2400.
- Pirkanniemi K., Sillanpa M., *Chemosphere*, 48 (2002) 1047-1060.
- Poerschmann J., Trommler U., *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 5570-5579.
- Qiang Z., Chang J.H., Huang C.P., *Water Research*, 37 (2003) 1308-1319.
- Ramalho R.S., *Tratamiento de aguas residuales*, Cap. 3, Ed. Reverté, 1<sup>era</sup> ed, 1996.
- Restrepo I., *Avances en investigación y desarrollo en agua y saneamiento para el cumplimiento de las metas del nuevo milenio*, Parte VII, 1<sup>era</sup> ed., Ed de la Univ. del Valle, 2007.
- Rigola Lapeña M., *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales*, Cap.4, Ed. Marcombo, 1<sup>era</sup> ed., 1990.
- Sans Fonfría R., Joan de Pablo Ribas, *Ingeniería ambiental: contaminación y tratamientos*, Cap. 3, Ed. Marcombo, 1<sup>era</sup> ed., 1989.
- Santos A., Yustos P, Rodriguez S., Simon E., Garcia-Ochoa F., *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 595-601.
- Seetharam G.B., Saville B.A., *Water Research*, 37 (2003) 436-440.
- Seoáñez Calvo M., *Manual de tratamiento, reciclado, aprovechamiento y gestión de las aguas residuales de las industrias agroalimentarias*, Ed. Mundi-Prensa, 1<sup>era</sup> ed, 2002.
- Suárez-Ojeda M. E. , Carrera J. , Metcalfe I.S., Font J., *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 205-212.
- Tanaka T., Takahashi M., Hagino H., Nudajima S., Usui H., Fujii T., Taniguchi M., *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 569-573.
- Tebbutt T. H. Y., *Principles of Water Quality Control*, Chap. 14, Ed. Butterworth-Heinemann, 5<sup>th</sup> ed., 1998.
- Thomas J.M., Thomas W. J., *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, Chap. 7, 1<sup>st</sup> ed., Ed. VCH, 1997.
- Throop W.M., *Journal of Hazardous Materials*, 1 (1975-1976) 319-329.
- Tortora G. J., Funke B.R., Case C. L., *Introducción a la microbiología*, Cap. 7, 9<sup>na</sup> ed., Ed. Panamericana, 2007.
- *Toxicological profile for phenol*, U.S. Department of health and human services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry September 2008. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115-c8.pdf>) (24/09/2012)

- Turhan K. , Uzman S., *Desalination*, 229 (2008) 257-263.
- Wang Y., Song J., Zhao W., He X., Chen J., Xiao M., *Journal of Hazardous Materials*, 192 (2011) 354- 360.
- Weissermel K., Hans-Jürgen Arpe, *Química orgánica industrial*, Cap.13, 1<sup>era</sup> ed., Ed. Reverté, 1981.
- Wilberg K., Assenhaimer C., Rubio J., *Journal Chem. Technol. Biotechnol.*, 77 (2002) 851-857.
- Wu J., Rudy K., Spark J., *Advances in Environmental Research*, 4 (2000) 339-346.
- Yavuz Y., Koparal A. S., Öğütveren U. B., *Desalination*, 258 (2010) 201-205.

---

## **Capítulo 2: Cerio, generalidades**

---

## 2.1 Estado natural, obtención y usos del Cerio

Los lantánidos eran conocidos originalmente como las tierras raras debido a su presencia en las mezclas de óxidos, pero no son elementos raros y su abundancia en la corteza terrestre es del orden del 0,02% [Martínez Rodríguez, 2008]. Existen depósitos cuantiosos en Rusia, China, y Canadá. Dichos depósitos están constituidos por muchos minerales, siendo la *monacita* uno de los más importantes, y se presentan casi siempre como una arena pesada y oscura de composición variable. Se trata en esencia de un fosfato de lantánidos ( $\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_3$ ). La distribución individual de los lantánidos en los minerales es tal que, generalmente el La, Ce, Th y Nd constituyen aproximadamente el 90% y el 10% restante lo constituyen elementos más pesados [http://www.mindat.org/min-2751.html].

Los lantánidos se pueden separar entre sí por: extracción con solventes, precipitación selectiva o intercambio iónico.

*Extracción con solventes:* tiene la ventaja de ser independiente del mineral de partida, se trata de un proceso continuo y fácil de automatizar, aunque no es posible modificar el esquema de separación para aumentar la pureza de la muestra. Se fundamenta en la distribución del metal soluble entre dos fases inmiscibles una orgánica y otra acuosa, los elementos con mayor afinidad por el agente quelante se enriquecen en ese solvente. Luego el Cerio se puede precipitar con oxalato [Thakur, 2000].

*Precipitación selectiva:* se realiza por ajuste de pH y depende principalmente de las diferencias de solubilidad de los hidróxidos, el  $\text{KPS}_{\text{Ce}(\text{OH})_4}$  es del orden de  $10^{-54}$  y el  $\text{KPS}_{\text{Ce}(\text{OH})_3}$  es del orden de  $10^{-22}$ . Si se tiene una mezcla conteniendo Ce(III) este se debe tratar con un agente oxidante para convertirlo a Ce(IV) y si se utiliza  $\text{KMnO}_4$ , luego se deberá purificar el sólido debido a la presencia de  $\text{MnO}_2$  [Kim, 2011].

*Intercambio iónico:* este fenómeno se basa en la diferencia de los radios iónicos hidratados (a mayor radio iónico, menor radio iónico hidratado), entonces eluyen primero los más pequeños. El intercambio se realiza con una zeolita o una resina sintética. Inicialmente el mineral es tratado con ácido sulfúrico, luego se realiza la separación y el  $\text{Ce}^{3+}$  obtenido se reduce a Ce metálico, el cual es blanco plateado y muy reactivo, en presencia de agua se oxida para dar  $\text{CeO}_2$  [Larsen, 1965].

El Cerio se utiliza en la fabricación de piedras de mecheros, en la industria electroquímica, en la producción de aleaciones, sus sales se utilizan como esmaltes en la decoración de porcelanas y también se utiliza como soporte catalítico para distintos procesos [Burriel Martí, 2008].

## 2.2 Estados de oxidación del Cerio y sus compuestos

El Cerio es uno de los 14 elementos que siguen al Lantano (La) en la tabla periódica, en los cuales los 14 electrones f se añaden sucesivamente a la configuración de dicho elemento. Como estos electrones 4f intervienen relativamente poco en los enlaces, resulta que estos elementos altamente electropositivos tienen el ion  $\text{M}^{3+}$  como su estado de oxidación principal.

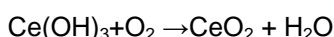
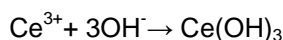
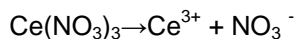
El radio de este ion disminuye con Z a partir del La, lo que se conoce como contracción lantánida. La causa es el poco efecto pantalla de un electrón hacia otro en la misma subcapa, debido a la forma de los orbitales f.

Tabla 2.2: Propiedades del Cerio.

<b>Elemento</b>	Cerio
<b>Símbolo</b>	Ce
<b>Número atómico (Z)</b>	58
<b>Config. Elect.</b>	$4f^1 5d^1 6s^2$
<b>Estado de valencia</b>	+3, +4

El Ce(IV) es la única especie tetrapositiva de los lantánidos, lo suficientemente estable para existir tanto en solución acuosa como en compuestos sólidos. Los términos cérico y ceroso se utilizan para designar los estados de valencia IV y III respectivamente. Algunos de los compuestos binarios sólidos del Ce (IV) son el  $\text{CeO}_2$ , el  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , y el  $\text{CeF}_4$ . El  $\text{CeO}_2$  es de color blanco en estado puro. [Petrucchi, 2003].

El  $\text{CeO}_2$  se puede obtener por precipitación de:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  en  $\text{NH}_4\text{OH}$  calcinando a  $450^\circ\text{C}$  durante 5 hs en atmósfera de aire [Machida, 2000],  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  o  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  en una solución de amoníaco calcinando a  $350$  o  $450^\circ\text{C}$  [Audebrand, 2000],  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  en ácido oxálico calcinando a  $850^\circ\text{C}$  durante 6 horas [Valenzuela, 2000],  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  en carbonato de sodio calcinado 5h a  $650^\circ\text{C}$  [Kang, 2003] entre otras. También se puede obtener por pirólisis del nitrato a  $600^\circ\text{C}$  durante 3 horas [Ozawa, 1999]. A partir de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  en presencia de  $\text{OH}^-$  y posteriormente calcinando en atmósfera de aire, las reacciones involucradas son:



Este óxido es una sustancia bastante inerte que no es atacada por ácidos ni bases fuertes, aunque se puede disolver en ácidos en presencia de agentes reductores dando soluciones de Ce(III) [Cotton, 1998].

### 2.3 Deficiencia, metabolismo y toxicidad del Cerio

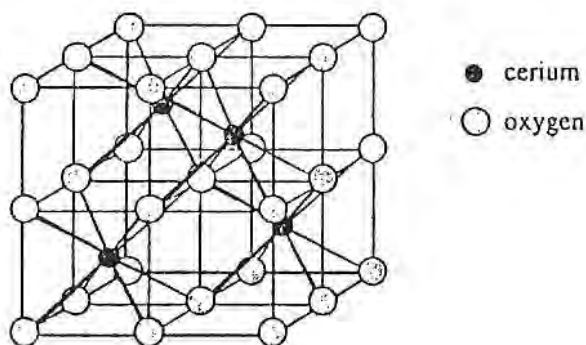
El Cerio no es un oligoelemento, no es un elemento imprescindible para la vida, por lo que no tiene sentido hablar de su deficiencia y metabolismo. En cambio, la exposición prolongada al  $\text{CeO}_2$  puede ocasionar daño en los pulmones sin modificación funcional o bien con repercusiones clínicas y funcionales moderadas, por implicar el desarrollo de neumoconiosis, del griego pneuma 'aire' y kovni 'polvo', se trata de un conjunto de enfermedades pulmonares producidas por la inhalación de polvo y la consecuente deposición de residuos sólidos en los bronquios, los ganglios linfáticos o el parénquima pulmonar [Lauwerys, 1994].



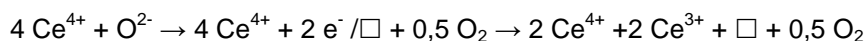
## 2.4 Compuestos oxigenados del Cerio

*Oxido Cérico*,  $\text{CeO}_2$ : presenta estructura fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), se trata de una red derivada del empaquetamiento cúbico compacto, donde los iones  $\text{Ce}^{4+}$  forman el empaquetamiento y los iones  $\text{O}^{2-}$  ocupan todos los huecos tetraédricos, quedando los huecos octaédricos vacíos. Cada ion  $\text{Ce}^{4+}$  se encuentra coordinado por 8 iones  $\text{O}^{2-}$  y cada ion  $\text{O}^{2-}$  se encuentra coordinado por 4 iones  $\text{Ce}^{4+}$ . [Greenwood, 1968]

Figura 2.4 a): Estructura del  $\text{CeO}_2$  [Trovarelli, 2002].



La reducción del  $\text{CeO}_2$  implica la remoción de iones  $\text{O}^{2-}$  generando vacancias, lo que se puede esquematizar de la siguiente manera:



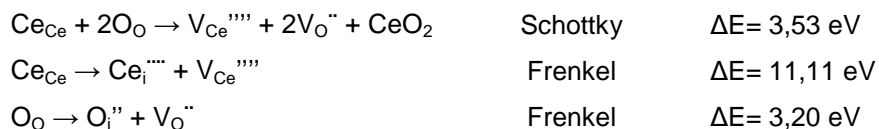
Donde  $\square$  representa la vacancia aniónica originada por la remoción del ion  $\text{O}^{2-}$  ubicado en un hueco tetraédrico ( $\text{Ce}_4\text{O}$ ). El balance electrostático se mantiene por la reducción de 2  $\text{Ce}^{4+}$  a 2  $\text{Ce}^{3+}$ . El  $\text{CeO}_2$  se reduce a elevadas temperaturas y bajas presiones de oxígeno para formar un aparente continuo de óxidos no estequiométricos deficientes de oxígeno que al enfriarse se organizan en superestructuras ordenadas de fluoritas relacionadas con estequiométricas complejas. Muchos estudios han revelado que este continuo existe por encima de  $685^\circ\text{C}$  en un rango de  $1,714 < x < 2$  para el  $\text{CeO}_x$ , lo que se conoce como fase  $\alpha$ . Los diagramas de XRD a temperaturas elevadas muestran que el parámetro de red  $a$  de la fase cúbica aumenta cuando  $x$  disminuye, esta expansión de la celda es una consecuencia de que el ion  $\text{Ce}^{3+}$  es de mayor tamaño que el ion  $\text{Ce}^{4+}$ . A temperaturas más bajas la fase  $\alpha$  sufre procesos de desorden-orden a otras fases. En la Tabla 2.4 se presentan el valor de  $x$  en el  $\text{CeO}_x$  y la composición estequiométrica para algunas de estas fases.

Tabla 2.4: Fases  $\text{CeO}_x$  y composición estequiométrica.

Fase	x en $\text{CeO}_x$	Comp. estequiométrica
$\beta$	1,833	$\text{Ce}_6\text{O}_{11}$
$\delta$	1,817-1,818	$\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$
( $\beta$ )	1,812-1,805	-----
$P_1$	1,808	-----
$\delta'$	1,806	$\text{Ce}_{62}\text{O}_{112}$
$\varepsilon$	1,8	$\text{Ce}_{10}\text{O}_{18}$
$P_2$	1,79	-----
M39	1,795	$\text{Ce}_{39}\text{O}_{70}$
M29	1,793	$\text{Ce}_{29}\text{O}_{52}$
M19	1,789	$\text{Ce}_{19}\text{O}_{34}$
M13	1,769	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{23}$
$\xi$	1,775-1,785	$\text{Ce}_9\text{O}_{16}$
$\delta_1$	1,714	$\text{Ce}_7\text{O}_{12}$

En la tabla anterior se resumen las fases más importantes, aunque existe cierto conflicto en la literatura debido a que muchas de ellas no se han podido caracterizar de manera adecuada por la dificultad de obtener un monocristal para realizar estudios de XRD [Trovarelli, 2002].

Los defectos estructurales en el  $\text{CeO}_2$  pueden ser intrínsecos, debido al desorden térmico o a la reacción química entre el sólido y la fase gaseosa, o extrínsecos, los que se forman por la presencia de impurezas o por introducción de dopantes. Los defectos intrínsecos pueden ser de Schottky, cuando se genera una vacancia catiónica o aniónica debido a la migración de los iones desde sus posiciones reticulares normales a la superficie del cristal o de Frenkel, cuando se genera un ion intersticial y una vacancia en la red [Greenwood, 1968]. Los defectos se pueden representar mediante la siguiente notación:



Donde  $\text{Ce}_{\text{Ce}}$  y  $\text{O}_{\text{O}}$  representan los átomos en sus sitios reticulares,  $\text{V}_{\text{Ce}}'''$  y  $\text{V}_{\text{O}}''$  representan las vacancias,  $\text{Ce}_{\text{i}}'''$  y  $\text{O}_{\text{i}}''$  representan los iones en sus posiciones intersticiales, ''' representa la carga negativa y '' representa la carga positiva.

De la variación de energía se ve que los defectos predominantes son los tipo Frenkel correspondientes a  $\Delta E = 3,2$  eV. Generalmente estos defectos se presentan en concentraciones bajas y no producen ninguna desviación en la composición estequiométrica, pero en una atmósfera reductora se pueden formar una gran cantidad de defectos, lo que produce un exceso de metal comparado con el contenido aniónico, o sea  $Ce^{+4}/O^{-2} > 0,5$ .

En principio hay dos formas en las que el  $CeO_2$  puede acomodar esta variación en la composición, una mediante las vacancias de oxígeno y otra mediante cationes intersticiales. En la Figura 2.4 b) se presentan los esquemas correspondientes a ambas situaciones.

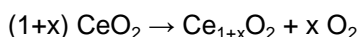
El primer proceso se puede representar con la siguiente ecuación:



Y los defectos se pueden representar de la siguiente manera:



El segundo proceso se puede representar con la siguiente ecuación:



Y los defectos se pueden representar de la siguiente manera:

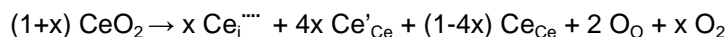
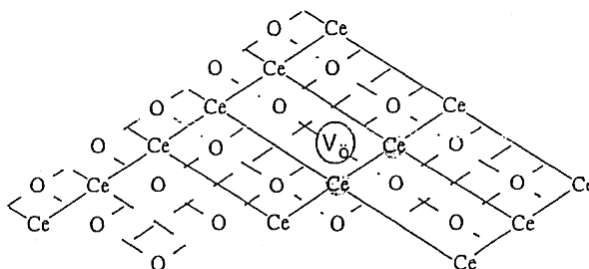
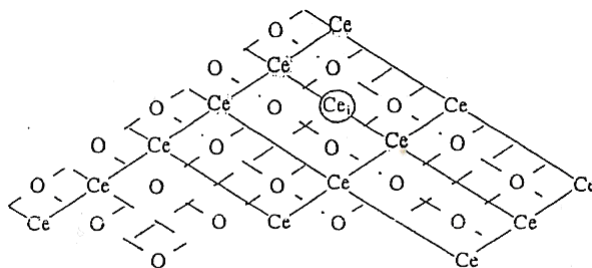


Figura 2.4.b): Representaciones de los defectos tipo Frenkel.



a) representación de la vacancia de oxígeno



b) representación del Cerio intersticial

En definitiva, el proceso redox perturba el balance de carga en el óxido y la electroneutralidad se restaura mediante la creación de vacancias de oxígeno.

Los materiales transportadores de oxígeno han sido muy utilizados como catalizadores para oxidación, por ser rápidamente reducibles y reoxidables por la incorporación de oxígeno gaseoso en la red. Esto se encuentra directamente relacionado con la capacidad de almacenar oxígeno. La difusión de los aniones es lo suficientemente rápida para garantizar una concentración constante de sitios activos de oxidación en la superficie en ausencia de otras limitaciones cinéticas.

La conductividad eléctrica y otras propiedades de transporte en los óxidos, como la difusión de oxígeno, están determinadas por la presencia, concentración y movilidad de los defectos reticulares. Los materiales transportadores de oxígeno han sido muy utilizados en catálisis por ser susceptibles a la rápida reducción por el reactivo y la reoxidación por la incorporación de oxígeno gaseoso en la red. Por ej.: en los catalizadores de tres vías, la introducción de Cerio juega un papel importante cuando en el proceso la disponibilidad de oxígeno de la fase gaseosa no es constante, entonces la difusión de aniones es suficientemente rápida como para proporcionar un suministro continuo de oxígeno desde el bulk a la superficie, garantizando así una concentración constante de sitios de oxidación en la superficie, lo que permite una rápida reacción catalítica superficial en ausencia de otras limitaciones cinéticas.

*Conductividad eléctrica ( $\sigma_t$ ):* se define como la suma de todas las contribuciones de los transportadores de carga presentes en el sólido.

$$\sigma_t = \sum_j \sigma_j$$

El transportador de carga puede ser electrónico (electrón o hueco) o atómico (catión o defecto aniónico) y en los casos de conducción mixta se tiene:

$$\sigma_{total} = \sigma_{iónica} + \sigma_{electrónica}$$

Las propiedades eléctricas del  $CeO_2$  dependen de la temperatura, la presión parcial de oxígeno y de la presencia de impurezas o dopantes, todas estas variables afectan la concentración de los transportadores de carga, que junto con la movilidad de los mismos, determinan la conductividad eléctrica.

*Difusión de oxígeno (D):* la difusión del oxígeno en el  $CeO_2$  y en sistemas relacionados es de interés para muchas reacciones de oxidación y reducción. La velocidad de muchas reacciones de oxidación catalítica que ocurren sin oxígeno proveniente de la fase gaseosa y dependen de los parámetros de difusión del oxígeno en el sólido. La reducción del  $CeO_2$ , que involucra dos etapas (la reducción de la superficie y la reducción del bulk) dependen de la disponibilidad del oxígeno en el bulk.

La expresión que representa este fenómeno es de tipo Arrhenius:

$$D(cm^3 / seg) = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Donde  $D_0$  es el factor pre- exponencial que contiene los términos relacionados con la concentración de los transportadores iónicos y  $E_a$  es la energía de activación que incluye términos relacionados con la energía necesaria para mover los defectos, la energía de formación de defectos y la energía de asociación de defectos. La energía de activación disminuye con la no estequiométrica del óxido y el factor pre exponencial aumenta con la temperatura [Trovarelli, 2002].

## 2.5 Caracterización del óxido de Cerio

El óxido de Cerio ha sido caracterizado por varias técnicas como Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopia IR (FTIR), Reducción a Temperatura Programada (TPR), y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

En la Tabla 2.5.1 se presentan los ángulos de difracción correspondientes a las máximas intensidades relativas obtenidas de la base de datos JCPDS utilizando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  para el  $\text{CeO}_2$  y en la Tabla 2.5.2 se presentan las bandas características de IR para el  $\text{CeO}_2$

Tabla 2.5 a): Ángulos de difracción e intensidades para  $\text{CeO}_2$ .

Fase	Angulo(2 $\theta$ )	Intensidad relativa	Ref.
$\text{CeO}_2$	28 47 56 33	100 46 34 27	43-1002

Tabla 2.5 b): Principales bandas encontradas en IR para  $\text{CeO}_2$ .

Fase	Bandas características ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref.
$\text{CeO}_2$	757 736 830 1050	[Nakamoto, 2009] [Gadsden, 1975]

La técnica TPR es muy utilizada para la caracterización de este óxido, el perfil de reducción presenta dos picos uno a aproximadamente 750 °C y otro alrededor de 500 °C, siendo este último de menor intensidad, la ubicación exacta de cada uno depende entre otras cosas de cómo se haya preparado la muestra [Yao, 1984]. El pico de menor intensidad puede atribuirse a la reducción del oxígeno de la superficie y el de mayor intensidad a la reducción del oxígeno no superficial [Tang, 2006].

En un espectro XPS de Cerio se detectan varios picos correspondientes a los niveles electrónicos 3 y 4. Para un electrón d del nivel 3 se presenta un desdoblamiento de señal debido al acoplamiento espín órbita, asociado a los estados  $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$  siendo el último más intenso que el primero debido a su degeneración, los cuales se ubican a 902 y 884 eV respectivamente. Para un electrón f del nivel 4 se presenta un desdoblamiento de señal debido al acoplamiento espín órbita, asociado a los estados  $4f_{5/2}$  y  $4f_{7/2}$  siendo el último más intenso que el primero debido a su degeneración, los cuales se ubican a muy bajas energías.

Los efectos de estado final que se producen después de la emisión del fotoelectrón pueden influir en el desplazamiento químico, en la mayoría de los metales se produce un cambio positivo entre la forma elemental y los iones mono, di o trivalentes, pero en el caso de Cerio estos efectos son muy grandes y dan lugar a un desplazamiento químico negativo de alrededor de 2 eV entre Ce y CeO<sub>2</sub>. Esta es, sin embargo, la excepción y la mayoría de los elementos se comportan de una manera predecible. [Watts, 2003]. En la Tabla 2.5 c) se presentan los valores de la energía de enlace para el CeO<sub>2</sub>.

Tabla 2.5 c): Línea espectral y energía de enlace para CeO<sub>2</sub>.

Fase	Línea espectral	Energía de enlace	Ref.
CeO <sub>2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	916,7	[Dauscher, 1990]
	3d <sub>5/2</sub>	882,7	[Sarma, 1980]

Para el análisis de estos espectros es necesario considerar la presencia de Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> debido a la naturaleza no estequiométrica del CeO<sub>2</sub>, a su vez en el espectro se presentan tres envolventes debido a los diferentes estados finales y existe en la Bibliografía cierta controversia respecto a la asignación de las bandas.

## 2.6 Óxido de Cerio como catalizador

La razón por la cual el CeO<sub>2</sub> puro presenta poco interés como soporte o catalizador es su estabilidad textural, su superficie específica cae a unos pocos metros cuadrados por gramo a alrededor de 727-827 °C dependiendo del procedimiento de preparación y el tipo de tratamiento, aunque un alto grado de estabilidad textural puede obtenerse por el dopaje y la modificación del procedimiento de preparación. Además su costo es mayor al de otros soportes de uso común como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. En este sentido muchas investigaciones se han llevado a cabo tratando de obtener formulaciones nuevas que puedan mejorar su estabilidad térmica sin perjudicar sus propiedades redox y la elevada movilidad del oxígeno [Trovarelli, 1999].

El óxido de Cerio es utilizado en fase gaseosa principalmente para el tratamiento de CO.

### Eliminación de CO

El CO<sub>2</sub> es uno de los gases de efecto invernadero, permite que la radiación solar a alta temperatura penetre sin obstáculos en la atmósfera terrestre, pero bloquea la salida de las radiaciones de calor a más baja temperatura provocando así un aumento de la temperatura de la Tierra [Castells, 2005].

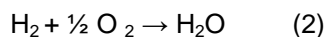
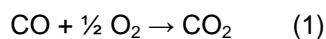
Para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> proveniente de los motores de combustión interna se han desarrollado las celdas de combustible, las cuales utilizan H<sub>2</sub>. La celda de membrana polimérica (PEM) opera entre 80 y 100 °C y a esta temperatura se favorece la adsorción de CO sobre el electrodo de platino disminuyendo así su eficiencia.

El  $H_2$  producido por reformado de hidrocarburos o alcoholes con vapor de agua requiere una purificación posterior con el objeto de reducir la concentración de CO a los niveles exigidos por la celda. En la Figura 2.6.a) se enumeran algunas de las tecnologías que se pueden utilizar para el tratamiento de CO en una corriente de  $H_2$ .

Figura 2.6.a): Tecnologías para el tratamiento de CO.



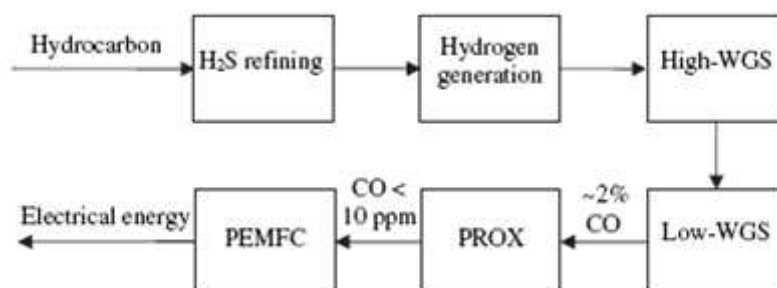
*Oxidación preferencial (CO PROX)*: es uno de los métodos más efectivos para reducir el contenido de CO. Se trata de favorecer la reacción (1) sobre la reacción (2) ya que en esta última se consume  $H_2$ . La corriente gaseosa rica en  $H_2$  conteniendo  $O_2$  y CO se hace pasar a través de un lecho catalítico, luego se evalúa la actividad y la selectividad en un rango de temperaturas determinado.



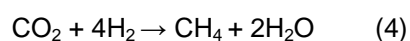
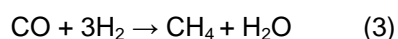
Durante el reformado de alcoholes con vapor de agua se produce la reacción (3) la cual es conocida como WGS. Debido a que se trata de una reacción levemente exotérmica, la operación a bajas temperaturas aumenta la conversión de CO de equilibrio, aunque disminuye la velocidad de reacción.



En la práctica industrial, y para reducir el tamaño de los reactores, la reacción WGS se realiza en, al menos, dos etapas en serie con enfriamiento intermedio. En la primera etapa de alta temperatura se favorece la cinética de reacción sobre el equilibrio químico, que limita notablemente la máxima conversión de CO. Para alcanzar altas conversiones de CO, sigue una etapa de menor temperatura donde se reduce la concentración de CO a menos del 2%. De esta forma, se logra eliminar una mayor cantidad de CO en dos reactores de menor tamaño. Los límites de temperatura para ambas etapas no están claramente delimitados y dependen de los catalizadores empleados [Laborde, 2010]. En la Figura 2.6.b) se presenta el diagrama de flujo de la purificación de hidrógeno por CO PROX.

Figura 2.6 b): Diagrama de flujo de la purificación de H<sub>2</sub> por CO PROX [Mishra, 2011].

*Metanación:* se trata de reducir el contenido de contaminantes de la corriente de H<sub>2</sub> mediante las reacciones (3) y (4) mediante la utilización de un catalizador a basa de Ni/ZrO<sub>2</sub> y Ru/TiO<sub>2</sub> entre otros.



Los catalizadores que contienen CeO<sub>2</sub> como soporte son muy utilizados para las reacciones CO PROX. En la Tabla 2.6 se presentan la fase catalítica, el método de preparación del catalizador, el tipo de catalizador obtenido, la temperatura, la conversión y la selectividad alcanzada.

Tabla 2.6: Algunos catalizadores utilizados para la reacción CO PROX.

Catalizador	Preparación	Tipo	T (°C)	Conv.	Select.	Ref.
CeO <sub>2</sub> -10 % CuO	Método de urea	másico	198	98	63	[Jobbágy, 2006]
CeO <sub>2</sub> -20 % CuO	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O		190	98	63	
CeO <sub>2</sub> -5 % CuO	co-precipitación Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	másico	150	95	100	[Guimarães, 2012]
CeO <sub>2</sub> -5 % CuO	hidrotermal	masico	100	100	100	

Algunos autores dopan el CeO<sub>2</sub> con otros metales con el objetivo de incrementar su selectividad.



## Bibliografía

- Audebrand N., Auffrédic J.P., Louër D., *Chem. Mater.*, (2000), 12, 1791-1799.
- Burriel Martí F., Lucena Conde F., Arribas Jimeno S., Hernández Méndez, J., *Química analítica cualitativa*, Cap. 10, Thomson Editores, Ed 18, 2008.
- Castells X. E., *Tratamiento y valorización energética de residuos*, Cap.1, De. Díaz de Santos, 2005.
- Cotton F.A., G. Wilkinson, *Química inorgánica avanzada*, 1998, Limusa, 7ma reimpresión.
- Dauscher A., Hilaire L., Le Normand F., Muller W., Maire G., Vasquez A., *Surf. Interface Anal.* 16, 341 (1990)
- Greenwood N.N., *Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry*, Chap. 3, 4, Butterworth, 1st Ed., 1968.
- <http://www.mindat.org/min-2751.html> (29/sept/2012)
- Kang M., Song M. W., Lee C. H., *Applied Catalysis A: General*, 251 (2003) 143–156.
- Kim J. Y., Kim U.S., Byeon M. S., Kang W. K., Hwang K. T., Cho W. S., *Journal of Rare Earths*, 29 (2011), 1075-1078.
- Laborde M. Á., Rubiera González F., *La energía del hidrógeno*, Cap. 11, Ed. CYTED, 2010.
- Larsen E. M., *Transitional Elements*, Chap. 2, W.A.Benjamin Ed, 1<sup>st</sup> Ed, 1965.
- Lauwerys, R.R., *Toxicología industrial e intoxicaciones profesionales*, Parte 2 Cap. 1, 1994, Masson S.A., Barcelona, España
- Machida M., Uto M., Kurogi D., Kijima T., *Chem. Mater.*, (2000), 12, 3158-3164.
- Martínez Rodríguez R., Gragera Martínez R. R., *Fundamentos teóricos y prácticos de la Histoquímica*, Cap. 4, España; 1<sup>era</sup> ed. (2008).
- Mishra A., Prasad R., *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 6 (1), 2011, 1 – 14.
- Ozawa M., Loong C.K., *Catalysis Today*, 50 (1999) 329-342.
- Petrucci R.H., Harwood W.S., Herring F.G., *Química General*, Cap. 24, 2003, 8va ed., Prentice Hall, Madrid, España.
- Praline G., Koel B.E., Hance R.L., Lee H.I., White J.M. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 21, 17 (1980)
- Sarma D.D., Rao C.N.R. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 20, 25 (1980)
- Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J., Shen W., *Applied Catalysis B: Environmental*, 62 (2006) 265-273.
- Thakur N. V., *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 21 (2000) 277-306.
- Trovarelli A., *Catalysis by Ceria and related materials*, Chap. 2, Imperial College Press, 2002.
- Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G., *Catalysis Today*, 50 (1999) 353.

- Valenzuela R. X., Bueno G., Cortés Corberán V., Xu Y., Chen C., *Catalysis Today*, 61 (2000) 43–48.
- Yao H.C., Yu Yao Y.F., *Journal of Catalysis*, 86 (1984) 254-265.
- Guimarães Maciel C., de Freitas Silva T., Iuki Hirooka M., Naceur Belgacem M., Mansur Assaf J., *Fuel*, 97 (2012) 245-252.
- Jobbagy M., Mariño F., Schonbrod B., Baronetti G., Laborde M., *Chem. Mater.*, 18 (2006) 1945-1950.

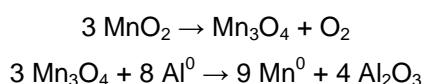
---

## **Capítulo 3: Manganeso, generalidades**

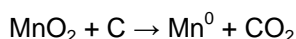
---

### 3.1 Estado natural, obtención y usos del Manganeso

El manganeso es relativamente abundante y constituye aproximadamente el 0,10 % de la corteza terrestre [Freeman, 1965]. Aunque se halla ampliamente distribuido, se encuentra en los depósitos principalmente como óxidos, siendo los más importantes por su contenido de manganeso la pirolusita, la “bixbyita” y la hausmanita [Angiolani, 1960]. También se encuentra en forma de hidróxido y óxidos en los nódulos en el lecho del Océano Pacífico junto con Fe, Co y Ni [Orrego Vicuña, 1976]. El metal de elevada pureza se puede obtener a partir de la pirolusita realizando un tratamiento térmico seguido de una reducción en presencia de aluminio [Cotton, 1998].



También se puede obtener el metal de menor pureza reduciendo la pirolusita con carbón a temperaturas elevadas [Regnault, 1850].



El agregado de manganeso al acero común aumenta su resistencia mecánica disminuyendo la soldabilidad y deformabilidad [Morral, 1985], las pilas de Leclanché, de magnesio y alcalina utilizan dióxido de manganeso como cátodo [Fink, 1984], durante la soldadura con arco eléctrico se utilizan electrodos de manganeso [Giachino, 1981], es usado como oxidante en la industria química, sus óxidos son colorantes de uso común en la industria de la cerámica dando colores violeta y pardo [García López, 1877], uno de sus derivados orgánicos, el metilciclopentadienil manganeso tricarbonilo presenta propiedades antidetonantes en la gasolina sin plomo [Lauwerys, 1994] y son utilizados como catalizadores en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOC's).

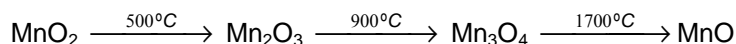
### 3.2 Estados de oxidación del Manganeso y sus compuestos

El Manganeso uno de los metales de transición del primer periodo largo de la tabla periódica, se encuentra entre el cromo y el hierro, tiene propiedades en común con ambos metales. Sus propiedades son consecuencia de su configuración electrónica. Los compuestos con estados de oxidación bajos son iónicos y los de estados de oxidación alto tienen carácter covalente. Las electrónicas que tienen lugar en las subcapas d, parcialmente llenas, son responsables del color de los compuestos de metales de transición sólidos y de sus disoluciones [Petrucchi, 2006].

Tabla 3.2: Propiedades del Manganeso.

Elemento	Manganeso
Símbolo	Mn
Número atómico (Z)	25
Config. Elect.	[Ar]3d54s2
Estado de valencia	+2, +3, +4, +6, +7

Debido a su amplia gama de estados de oxidación, se presenta una gran variedad de óxidos, algunos de los cuales se pueden obtener en atmósfera de oxígeno y elevando la temperatura desde 500 °C a 1700 °C [Stobbe, 1999].



Los óxidos de Manganeso son de color entre negro y marrón dependiendo de su estequiometría.

### 3.3 Deficiencia, metabolismo y toxicidad del Manganeso

El manganeso es un oligoelemento, un elemento imprescindible para la vida, que se presenta en el organismo en una proporción menor al 0,01% de la masa corporal. Las ingestas seguras y adecuadas son de 1,6- 2,6 mg por día [Gil Hernández, 2010]. Está presente en cereales enteros, algunas verduras, nueces, frutas secas y principalmente en el té [Serra Majem, 2006].

El manganeso es requerido para la síntesis de mucopolisacáridos de cartílagos y para la conversión de ácido mevalónico a escualeno, forma parte de la carboxilasa y de la superoxidodismutasa. La deficiencia de manganeso provoca alteración de la utilización de la glucosa. Se absorbe en el intestino delgado y se transporta por la sangre en estado trivalente unido a una β-globulina. Se excreta por la bilis y a través de la pared intestinal, en caso de ingestión elevada este elemento se excreta por el jugo pancreático y prácticamente no se elimina por orina. Hay niveles elevados de manganeso en los huesos, el hígado, los riñones el páncreas y la pituitaria, mientras que la concentración en el músculo esquelético es muy baja. Los mineros expuestos a los óxidos de manganeso por periodos prolongados presentan anomalías psiquiátricas que se parecen a la esquizofrenia. A esto le siguen trastornos neurológicos discapacitantes similares a los observados en la enfermedad de parkinson [Gennaro, 2003].

### 3.4 Compuestos oxigenados del Manganeso

Los minerales del Manganeso son óxidos anhidros e hidratados, con diversas estructuras que constituyen una gran familia de materiales porosos. Los óxidos se forman por alteración de los silicatos, (anfíboles donde las unidades SiO<sub>4</sub> se encuentran formando cadenas simples y piroxenos donde las unidades se encuentran formando cadenas dobles) que contienen manganeso [Klein, 1997]. La mineralogía de esta familia de compuestos es complicada porque los iones manganeso pueden ser oxidados o reducidos sin cambiar de posición, y cuando la valencia de un número suficiente de iones es cambiada, la estructura se hace mecánicamente inestable y se reorganiza en una nueva fase. Las sustituciones provocan el cambio en las longitudes de las uniones, con los consecuentes cambios en el tamaño de la celda unitaria y la sustitución de algunos O<sup>2-</sup> por OH<sup>-</sup> para mantener la electroneutralidad [Besoain, 1985].

Los óxidos de mayor importancia se listan a continuación.

*Manganosita*,  $MnO$ : nombrado en alusión a su composición que comprende manganeso y oxígeno [<http://www.mindat.org/min-2503.html>]. Cristaliza en la red del NaCl, derivada del empaquetamiento cúbico compacto, donde los aniones  $O^{2-}$  forman el empaquetamiento, los cationes  $Mn^{2+}$  ocupan todos los huecos octaédricos y los huecos tetraédricos se encuentran vacíos [Greenwood, 1970]. Puede obtenerse por reducción con hidrógeno de cualquier óxido superior o calcinando carbonato u oxalato de manganeso en ausencia de aire, el sólido obtenido es de color verde claro [Moore, 1950].

*"Bixbyita"*,  $\alpha$ -  $Mn_2O_3$ : nombrado en honor a M. Bixby (1853-1935), explorador, minero, y escritor [<http://www.mindat.org/min-691.html>]. Cristaliza en una red cúbica aproximadamente compacta, donde los átomos de  $Mn^{+3}$  se encuentran en sitios octaédricos diferentes con cuatro uniones Mn-O cortos y dos más largas [Wells, 1978].

*Hausmannita*,  $Mn_3O_4$ : nombrado en honor a J. F. L. Hausmann (1782-1859), profesor de Mineralogía de la Universidad de Göttingen, Alemania [<http://www.mindat.org/min-1832.html>]. Presenta una estructura de espinela normal  $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$  donde los  $Mn^{2+}$  ocupan 1/8 de los sitios tetraédricos y los  $Mn^{3+}$  ocupan 1/2 de los octaédricos [Shriver, 1998]. Puede obtenerse por calcinación de pirolusita.

Los  $MnO_2$  presentan una gran variedad de estructuras complejas, el pequeño radio iónico de  $Mn^{4+}$  ( $r = 0,53 \text{ \AA}$ ) indicaría una coordinación tetraédrica, pero la configuración electrónica 3ds estabiliza la coordinación octaédrica en 2,79 eV, lo que explica la ausencia de tetraedros. Todas las estructuras de  $MnO_2$  se pueden describir como una distribución de cationes  $Mn^{4+}$  en los huecos de una forma más o menos compacta de una red de átomos de oxígeno, su complejidad resulta del hecho de que existen varias formas de arreglos catiónicos y a la química redox de los óxidos de manganeso que da lugar a una gran variedad de composiciones estrechamente relacionados con cantidades variables de  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{2+}$ .

La estructura básica de la mayoría de estos óxidos es el octaedro  $MnO_6$ , estas unidades pueden estar unidas entre si compartiendo vértices y/o aristas, dando lugar a una gran variedad de estructuras. La caracterización estructural muestra la formación de túneles T (n, m) donde n y m indican la dimensión de los mismos en dos direcciones perpendiculares entre si. En dichos túneles pueden ubicarse cationes de diferente tamaño dando lugar a una gran variedad de estructuras de  $MnO_2$  polimórficos [Chabre, 1995].

Los polimorfos de  $MnO_2$ , se pueden dividir en tres grupos:

#### *Estructuras con empaquetamientos compactos*

*Pirolusita*,  $\beta$ -  $MnO_2$ : nombrado en 1827 del griego "fuego" y "lavar", ya que se utiliza para eliminar los tintes marrones y verdes en la fabricación de vidrio [<http://www.mindat.org/min-3318.html>]. Es el polimorfo más estable con densidad  $5,19 \text{ g/cm}^3$  y tiene la estructura del rutilo. Está formada por cadenas infinitas de octaedros  $MnO_6$  unidos por los vértices donde todos los octaedros son equivalentes y la distancia promedio Mn-O es de 1,88 Å, lo que se simboliza como T(1,1).

*Ramsdelita*,  $R\text{-MnO}_2$ : nombrado en honor al mineralogista L. S. Ramsdell (1895-1975), quien describió el mineral por primera vez [<http://www.mindat.org/min-3359.html>]. Con densidad  $4,79 \text{ g/cm}^3$  tiene una estructura relacionada con el rutilo, los octaedros se hallan unidos de a dos por los lados y estos unidos a otros dos por el vértice, lo que se simboliza como T(1,2). La diferencia con el rutilo es que en este arreglo se generan dos tipos de oxígeno, uno planar y otro piramidal.

El oxígeno planar se encuentra ubicado en el centro de un triángulo casi equilátero de cationes  $\text{Mn}^{4+}$ , con una hibridación  $sp^2$  similar al que se encuentra en el rutilo, con distancias de enlace Mn-O de 1,86 (dos veces) y de 1,91 Å.

El oxígeno piramidal está en la cúspide de una pirámide trigonal de cationes con una hibridación  $sp^3$ , con distancias de enlace Mn-O de 1,92 (dos veces) y de 1,89 Å.

#### *Estructuras de capas y túneles*

Estas especies con composición cercana a la del  $\text{MnO}_2$  puro, contienen cantidades variables de cationes  $\text{M}^+$  o  $\text{M}^{2+}$  y moléculas de agua intercaladas.

*Hollandita*,  $\alpha\text{-MnO}_2$ : nombrada en honor a T.H. Holland (1868-1947), Director del Servicio Geológico de la India [<http://www.mindat.org/min-1921.html>]. Su fórmula general es  $\text{Ba}^{2+}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O})_{16}$  y su estructura está formada por dobles cadenas de octaedros unidos por los vértices generando túneles T(2,2) donde se ubica el  $\text{Ba}^{2+}$ .

*Criptomelano*: del griego "oculto" y "negro", ya que la identidad de este mineral negro se ha perdido dentro del grupo de minerales de manganeso [<http://www.mindat.org/min-1164.html>]. Su composición y estructura son similares a las de la Hollandita excepto que contiene  $\text{K}^+$  en lugar de  $\text{Ba}^{2+}$ .

*Romancita*: nombrado así por la localidad de su descubrimiento, Romanèche, Saône-et-Loir, Francia [<http://www.mindat.org/min-3441.html>]. También conocida como psilomelano. Su fórmula general es  $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$  y su estructura está formada por dobles y triples cadenas de octaedros generando túneles T(2,3).

*Todorokita*: nombrado así por la localidad de su descubrimiento, la mina de Todoroki, Hokkaido, Japón [<http://www.mindat.org/min-3988.html>]. Su fórmula general es  $(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Mn})(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y su estructura está formada por triples cadenas de octaedros unidos por los vértices generando túneles T(3,3).

*Filomanganatos*: son óxidos con estructuras de capas construidas a partir de láminas de octaedros. Los sitios entre las capas con carga total negativa están equilibrados por la incorporación de cationes entre ellas. Estos compuestos se pueden clasificar en dos grupos según el espaciado entre las láminas sea de 7 Å, grupo de las *Birnessitas* (nombrado así por la localidad de su descubrimiento, Birness, Escocia, Reino Unido [<http://www.mindat.org/min-680.html>]) y con espaciado de 10 Å, grupo de las *Buseritas*, que son hidratos del grupo anterior. Dejando de lado los cationes y las moléculas de agua presentes, estas estructuras se pueden simbolizar como T(1,∞).

### La familia de las N-sutitas

*Nsutita*: nombrado así por la localidad de su descubrimiento, la mina Nsuta, Tarkwa, Ghana [<http://www.mindat.org/min-2940.html>]. Su fórmula general es  $(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})(\text{O}, \text{OH})_2$  y su estructura está formada por una matriz de Ramsdelita donde se encuentran distribuidas unidades de pirolusita, y se puede simbolizar como T(1,1)-T(1,2). Está caracterizado por presentar defectos estructurales como desorden de Wolf y defectos puntuales. Los primeros hacen referencia a la cantidad de unidades de pirolusita en la matriz de Ramsdelita y los segundos a las vacancias de  $\text{Mn}^{4+}$ , el reemplazo de  $\text{Mn}^{4+}$  por  $\text{Mn}^{3+}$  y el reemplazo de  $\text{O}^{2-}$  por  $\text{OH}^-$ .

*Akhtenskita*,  $\epsilon\text{-MnO}_2$ : nombrado así por la localidad de su descubrimiento en Rusia [<http://www.mindat.org/min-71.html>]. Se trata de un empaquetamiento hexagonal formado por aniones donde los  $\text{Mn}^{4+}$  ocupan la mitad de los huecos octaédricos.

Las formas reducidas de  $\text{MnO}_2$  son los oxihidróxidos de manganeso.

*Groutita*,  $\alpha\text{-MnOOH}$ : nombrado así en honor a Frank Fitch Grout, petrólogo de la Universidad de Minnesota, EE.UU. [<http://www.mindat.org/min-1756.html>]. Este mineral es isoestructural con la Ramsdelita pero los cationes  $\text{Mn}^{4+}$  son sustituidos por  $\text{Mn}^{3+}$  y la mitad y media de los aniones oxígenos son sustituidos por  $\text{OH}^-$ .

*Manganita*,  $\gamma\text{-MnOOH}$ : nombrado así en alusión al contenido de manganeso [<http://www.mindat.org/min-2519.html>]. Su estructura es similar a la del rutilo, como en todos los óxidos se trata de un octaedro de  $\text{Mn}^{3+}$  que está fuertemente distorsionado por el efecto Jahn-Teller, presentando 4 distancias (Mn-O 1,88 a 1,98 Å) y dos más (Mn-O 2,20 a 2,33 Å). El átomo de hidrógeno está unido a un oxígeno de la red (O-H = 1.22 Å).

*Feitknechtita*,  $\beta\text{-MnOOH}$ : presenta una estructura similar a la pirocrita, formando capas bidimensionales de octaedros  $\text{Mn}(\text{O}, \text{OH})_6$  y presenta un estado de oxidación intermedio entre la birnesita y la pirocrita.

*Pirocroita*,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ : nombrado del griego "fuego", y "color", en alusión al cambio de color en la ignición [<http://www.mindat.org/min-3317.html>]. Consiste en láminas de octaedros compartiendo aristas. Dichas láminas se mantienen unidas por enlaces de puente de hidrógeno.

$\text{Mn}_2\text{O}_7$ : es un óxido molecular en todos los estados de agregación, a temperaturas ordinarias es un aceite verde intensamente coloreado. [Wells, 1978]

A modo de resumen en la Tabla 3.4 se presentan los nombres, designaciones, fórmulas químicas y características estructurales de los minerales citados.

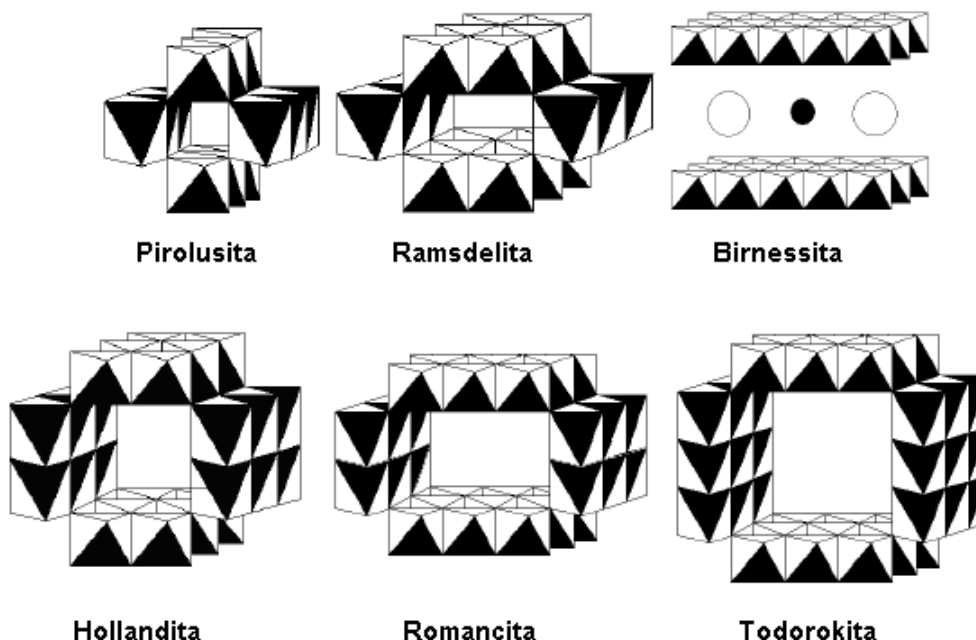


Tabla 3.4: Nombres, designaciones, fórmulas químicas y estructura de los  $\text{MnO}_x$ .

Mineral	Designación	Fórmula Química	Estructura
Manganosita	$\text{MnO}$	$\text{MnO}$	CINa
"Bixbyita"	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	Bixbyita
Hausmannita,	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$	espinela normal
Pirolusita	$\beta\text{-MnO}_2$	$\text{MnO}_2$	T(1,1)
Ramsdelita	R- $\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_2$	T(1,2)
Hollandita	$\alpha\text{-MnO}_2$	$\text{Ba}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O})_{16}$	T(2,2)
Criptomelano	-----	$\text{K}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O})_{16}$	T(2,2)
Romancita	-----	$\text{Ba}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	T(2,3)
Todorokita	-----	$(\text{Na}, \text{K})_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12}$	T(3,3)
Birnesita	-----	$(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	T(1, $\infty$ )
Nsutita	$\gamma\text{-MnO}_2$	$\text{Mn}(\text{O}, \text{OH})_2$	T(1,1)T(1,2)

Teniendo en cuenta la nomenclatura utilizada para describir las estructuras de algunos de los óxidos de manganeso, en la Figura 3.4 se presentan los esquemas correspondientes.

Figura 3.4: Estructura de túneles y capas de los  $\text{MnO}_x$  [Z. Sun, 2011].



### 3.5 Caracterización de los óxidos de manganeso

La identificación de los diferentes óxidos de manganeso no es una tarea sencilla debido al desorden estructural que presentan. Una de las técnicas más utilizadas es la Difracción de Rayos X (XRD), pero sólo con ella no es posible alcanzar la identificación exacta de estos sólidos, por lo que resulta necesario utilizar técnicas complementarias como la Espectroscopía IR (FTIR) la cual es sensible a la polimerización de los octaedros  $\text{MnO}_6$ , la Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS), y la reducción a temperatura programada (TPR).

En la Tabla 3.5 a) se presentan los principales ángulos de difracción correspondientes a las máximas intensidades relativas obtenidas de la base de datos JCPDS para los óxidos descritos en el apartado anterior.

Tabla 3.5 a): Ángulos de difracción e intensidades para  $\text{MnO}_x$ .

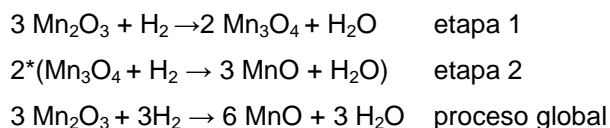
Fase	Angulo(2 $\theta$ )	Intensidad relativa	Ref.
<b>Manganosita</b>	35 40 59	60 100 60	07-0230
<b>“Bixbyita”</b>	18 29 33 36 60	40 60 70 100 60	06-0540
<b>Hausmannita</b>	28 37 41 46 57	70 90 90 100 60	18-0803
<b>Pirolusita</b>	29 37 43 57	100 55 16 55	24-0735
<b>Ramsdelita</b>	22 35 37 38 55	100 34 26 26 26	39-0375
<b>Hollandita</b>	29 37 41 42 55	100 37 13 19 13	38-0476
<b>Criptomelano</b>	13 18 29 37 42 65	82 91 100 99 33 19	34-0168
<b>Romancita</b>	18 29 32 36	16 100 28 13	14-0627
<b>Todorokita</b>	9 18 20 37 38	100 17 10 36 24	38-0475
<b>Birnesita</b>	47 23 15 54	100 90 80 40	18-0802
<b>Nsutita</b>	29 37 39 42 56 69	95 65 70 45 100 40	17-0510

En la Tabla 3.5 b) se presentan las bandas características para los óxidos descritos y se pueden reconocer tres regiones en las cuales las bandas aparecen a otras frecuencias en función de la estructura local. La región 200-450, 450-600, y 600-750  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los movimientos de wagging, bending y stretching respectivamente.

Tabla 3.5 b): Principales bandas encontradas en IR para los óxidos de manganeso.

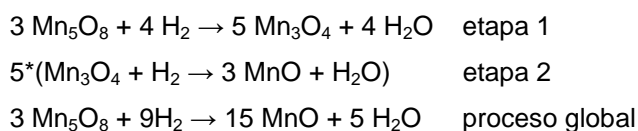
Fase	Bandas características (cm <sup>-1</sup> )	Ref.
<b>Manganosita</b>	258 329 473	[Potter,1979] [Julien,2004]
<b>Bixbyita</b>	300 408 453 533 576 602 672	
<b>Hausmannita</b>	122 164 241 291 356 475 527 594 655	
<b>Pirolusita</b>	329 387 545 618 626	
<b>Ramsdelita</b>	263 366 471 515 589 687 740 1640 3335 3389 3520	
<b>Hollandita</b>	314 392 463 530 579 710	
<b>Criptomelano</b>	380 470 520 535 600 700 1150 3100-3600	
<b>Romancita</b>	275 319 400 432 461 520 577 716 748 1611 3669 3529	
<b>Todorokita</b>	231 419 493 530 620 748 1597 1646 1686	
<b>Birnesita</b>	246 345 423 477 513 583 635 748 1638 3352 3410 3548	
<b>Nsutita</b>	228 330 380 472 533 567 690	

La técnica TPR es una técnica muy utilizada para la caracterización, de esta manera cada óxido presenta un perfil de reducción determinado caracterizado por la posición del pico, la cual depende del entorno químico y su intensidad. Los procesos de reducción que presenta la “Bixbyita” pura se pueden esquematizar de la siguiente manera:

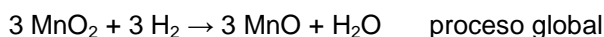
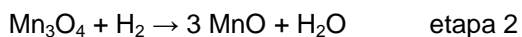
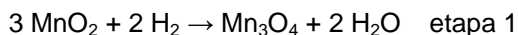


donde la etapa 1 corresponde al pico de menor temperatura ubicado entre 307-317 °C y la etapa 2 al de mayor temperatura ubicado a 402-422 °C y de las reacciones químicas para cada etapa se puede ver que la relación entre ambos picos es 1:2.

Los procesos de reducción que presenta el Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (MnO<sub>2</sub>\*2Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) puro se pueden esquematizar de la siguiente manera:

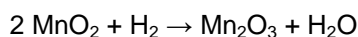


La primera etapa corresponde al pico de menor temperatura a 270K y la segunda al de mayor temperatura a 370K, de las reacciones químicas para cada etapa se puede ver que la relación entre ambos picos es 4:5.



La etapa1 corresponde al pico de menor temperatura ubicado a 257-347 °C y la etapa 2 al de mayor temperatura ubicado a 362-392 °C, de las reacciones químicas para cada etapa se puede ver que la relación entre ambos picos es 2:1.

A veces se observa un pequeño hombro en el pico 1, lo que se asocia a:



Se observa que para todos los procesos el estado final de reducción es el MnO y el Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presenta un solo pico de reducción a 467 °C [F. Kapteijn, 1994].

En un espectro XPS de Manganeso se detectan varios picos correspondientes a los niveles electrónicos 2 y 3. Para un electrón p del nivel 2 se presenta un desdoblamiento de señal debido al acoplamiento espín órbita, asociado a los estados 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> siendo el último más intenso que el primero debido a su degeneración, los cuales se ubican a 652 y 641 eV respectivamente. Para un electrón s del nivel 3 correspondiente al estado 3s<sub>1/2</sub> se presenta un pico a 84 eV. Cuando se tiene un compuesto la ubicación de los picos variará según el entorno químico del elemento emisor del electrón, y si el manganeso presenta electrones desapareados en la banda de valencia se observa el desdoblamiento del pico 3s [Watts, 2003]. En la Tabla 3.5 c) se presentan los valores de la energía de enlace para algunos de los MnO<sub>x</sub>.

Tabla 3.5 c): Línea espectral y energía de enlace para algunos MnO<sub>x</sub>.

Fase	Línea espectral	Energía de enlace	Ref.
Manganosita	2p <sub>3/2</sub>	640,5	[Oku, 1976]
	3s <sub>1/2</sub>	82,8	[Oku M, 1975]
“Bixbyita”	2p <sub>3/2</sub>	641,6	[Allen, 1989]
	3s <sub>1/2</sub>	83,7	
	3s <sub>1/2</sub> sat.	89,3	
Hausmannita,	2p <sub>3/2</sub>	641,5	
	3s <sub>1/2</sub>	83,6	
	3s <sub>1/2</sub> sat.	89,3	
Dioxido	2p <sub>3/2</sub>	642,2	
	3s <sub>1/2</sub>	84,4	
	3s <sub>1/2</sub> sat.	88,5	

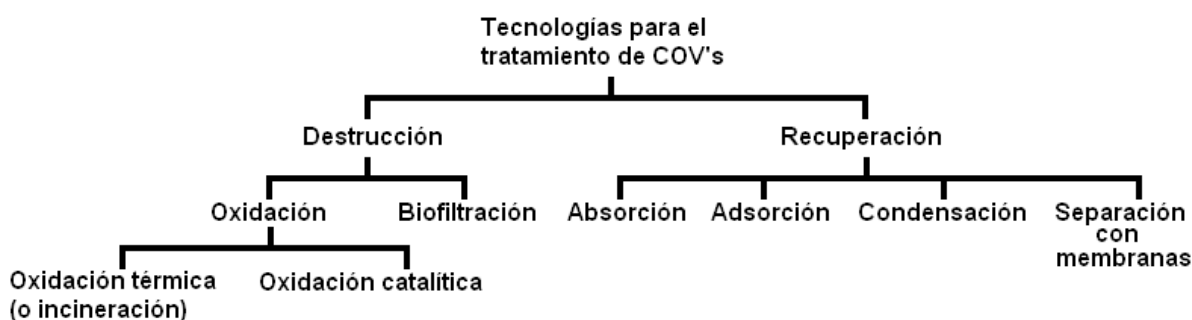
### 3.6 Óxidos de Manganeso como catalizadores

Los óxidos de manganeso son utilizados principalmente para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles como así también para el tratamiento de óxidos de nitrógeno y en menor medida para el tratamiento de monóxido de carbono, todos contaminantes en fase gaseosa.

**Compuestos orgánicos volátiles, COV's:** son compuestos orgánicos sólidos o líquidos que a 25 C° presentan una presión de vapor mayor a 1 torr (0,13kPa) y menor a 760 torr (101,3kPa). Estos compuestos son emitidos por una amplia gama de productos como: pinturas, barnices, decapantes, productos de limpieza, pesticidas, materiales de construcción y mobiliario, equipos eléctricos de oficina, líquidos correctores, pegamentos, marcadores permanentes y soluciones fotográficas entre otros [<http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>].

Los efluentes de estos compuestos se pueden destruir o recuperar. En la Figura 3.6.a) se enumeran algunas de las posibles tecnologías que se pueden utilizar para el tratamiento de COV's.

Figura 3.6 a): Tecnologías para el tratamiento de COV's.



De las tecnologías enumeradas en la Figura 3.6 a), sólo comentaré las referentes a la oxidación:

*Oxidación térmica (o incineración):* se trata de calentar el gas contaminado a una temperatura que depende del tipo y la cantidad de COV presente. A temperaturas cercanas a los 700 - 980 °C se pueden producir óxidos de nitrógeno que son tóxicos y si el contenido de COV es insuficiente, se requiere de combustible extra.

*Oxidación catalítica:* el gas calentado se pasa a través de un reactor donde se encuentra el catalizador. Se pueden generar productos secundarios de la combustión que pueden ser tóxicos y el catalizador se puede desactivar por la formación en la superficie de hidrocarburos de elevado peso molecular.

Para la oxidación térmica la concentración de COV's utilizada es mayor a 20ppm, la temperatura de operación es de 700 °C y los caudales son de 0,47-236 m<sup>3</sup>/s, en estas condiciones los tiempos de residencia varían entre 0,5 y 1 seg con eficiencias de mas del 95% y para la oxidación catalítica la concentración de COV's varia entre 100-1000 ppm, la temperatura es de 370 - 500 °C, los caudales son de 0,47-4,72 m<sup>3</sup>/s con tiempos de residencia y eficiencias similares a los de la oxidación térmica. **[Khan, 2000]**.

De lo anteriormente comentado se observa que la oxidación catalítica presenta una muy buena eficiencia para condiciones de operación moderadas. En este sentido, se han reportado en bibliografía distintas rutas de síntesis para la preparación de algunos de los óxidos de manganeso que presentan conversiones elevadas en la destrucción de COV's. Con el espíritu de mejorar su actividad se han sintetizado óxidos y se han preparado catalizadores soportados. A modo de resumen en la Tabla 3.6 a) se presentan la fase catalítica, el método de preparación del catalizador, el tipo de catalizador obtenido y la temperatura a la cual se alcanza el 50% de conversión ( $T_{50}$ ) para la eliminación de etanol.

En la Tabla 3.6 a): Algunos catalizadores utilizados para la eliminación de VOC's.

Catalizador	Preparación	Tipo	T <sub>50</sub> (°C)	Ref.
$\alpha$ - Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma$ - MnO <sub>2</sub>	Oxidación MnCO <sub>3</sub>	Másico	210	[Lamaita, 2005]
$\gamma$ - MnO <sub>2</sub>	Oxidación MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O		160	
$\beta$ - MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub> comercial		250	
$\beta$ - MnO <sub>2</sub>	Desc. Térm. Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		270	
Criptomelano	Oxidación. Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O/KMnO <sub>4</sub>	Másico	155	[Peluso, 2008]
$\alpha$ - Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxidación MnCO <sub>3</sub>		225	
$\beta$ - MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub> comercial		290	
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiMnO <sub>3</sub> /Ni <sub>6</sub> MnO <sub>8</sub>	Co precipitación de nitratos	Másico	190	[Morales, 2007]
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			205	
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub>			175	
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación humedad incipiente Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Soportad	178-190	[Agüero, 2008]
MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación humedad incipiente Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Soportad	220-230	
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación humedad incipiente Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Soportad	220-232	
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación humedad incipiente Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Soportad	184-190	
$\alpha$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación humedad incipiente Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Soportad	220-230	

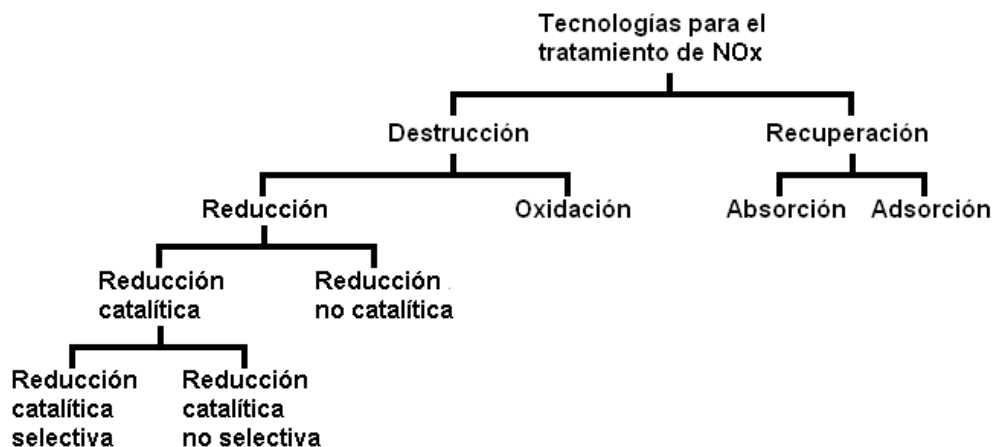
Catalizadores MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> se han obtenido por el método de combustión urea-nitrato en diferentes proporciones Mn-Ce. La muestra MnO<sub>x</sub> pura presenta la fase Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y las Mn-Ce ricas en manganeso presentan Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CeO<sub>2</sub>, siendo esta última fase la presente en las muestras sin manganeso. Las pruebas de actividad catalítica de eliminación de etanol se llevaron a cabo en reactores de flujo a presión atmosférica.

El catalizador menos activo es el  $\text{CeO}_2$ , seguido por el  $\text{MnO}_x$ . Por agregado de  $\text{CeO}_2$  a las muestras  $\text{MnO}_x$ , la actividad aumenta hasta un contenido de 50% de ambos óxidos, donde la conversión llega al 100% a una temperatura de 200°C. [Delimaris, 2008]

**Óxidos de Nitrógeno,  $\text{NO}_x$ :** son el  $\text{NO}$  y el  $\text{NO}_2$  provenientes de los procesos de combustión que involucran combustibles fósiles, son los responsables de la lluvia ácida y de la destrucción de la capa de ozono. Existen tres tipos de  $\text{NO}_x$ , el térmico debido a la oxidación del  $\text{N}_2$  presente en el aire a elevadas temperaturas, el estructural debido a la oxidación de combustibles con elevado contenido de nitrógeno y el “prompt” que se forma por la reacción entre radicales orgánicos libres y el  $\text{N}_2$  del aire [Roy, 2009].

Las estrategias para el tratamiento de  $\text{NO}_x$  antes y durante la combustión pueden ser: la purificación del combustible, el reemplazo del aire por  $\text{O}_2$  de elevada pureza y la modificación de la tecnología, como por ej.: la utilización de quemadores de bajo  $\text{NO}_x$ . Para el tratamiento del  $\text{NO}_x$  generado después de la combustión se tienen la recuperación y la destrucción de los mismos. La primera es la transferencia a otro medio del  $\text{NO}_x$  presente en la fase gaseosa, con la generación de otro desecho que deberá ser tratado y la segunda es la transformación del  $\text{NO}_x$  en un compuesto benigno. En la Figura 3.6 b) se enumeran algunas de las posibles tecnologías que se pueden utilizar para el tratamiento de  $\text{NO}_x$ .

Figura 3.6 b): Tecnologías para el tratamiento de  $\text{NO}_x$ .



De las tecnologías enumeradas en la Figura 3.6 b), sólo comentaré las referentes a la reducción catalítica.

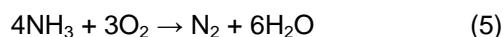
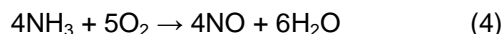
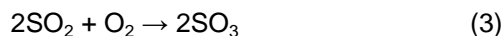
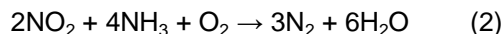
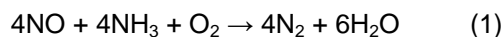
*Reducción no catalítica selectiva (NCSR):* el  $\text{NO}_x$  debe reaccionar  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$  para dar  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Reducción catalítica selectiva (SCR):* el  $\text{NO}_x$  debe reaccionar  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$  para dar  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en presencia de un catalizador, la fuente de amoníaco utilizada suele ser solución de urea, la cual se descompone en  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ . También se pueden utilizar algunos hidrocarburos como reductores en reemplazo del amoníaco, pero los rendimientos son menores.



*Reducción catalítica no selectiva (NSCR):* es utilizada para las emisiones de las fuentes móviles, se trata de que reaccionen el CO, un hidrocarburo (HC) y los NO<sub>x</sub> generados por la fuente para dar CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> en presencia de un catalizador de tres vías [Skalska, 2010].

En la SCR las reacciones deseadas son (1) y (2) y las no deseadas son (3), (4) y (5)



El amoníaco o en algunos casos la urea, reacciona selectivamente para reducir el NO<sub>x</sub>. La reacción no selectiva consume el reactivo y reduce la conversión de NO<sub>x</sub>. En situaciones donde los compuestos de azufre están presentes, la conversión a SO<sub>3</sub> debe ser minimizada para prevenir la formación de sales y depósitos sobre la superficie, lo que reduce la eficiencia. En general, la SCR elimina entre 60% y 85% de NO<sub>x</sub> utilizando entre 0,6 y 0,9 moles de NH<sub>3</sub> por cada mol de NO<sub>x</sub> dejando entre 1-5 ppm de NH<sub>3</sub> sin reaccionar. La temperatura de reacción depende del catalizador utilizado, los catalizadores de Pt trabajan a 150 – 300 °C y no son tolerantes a los sulfuros, los catalizadores V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> trabajan a 260 - 427 °C y son tolerantes a los sulfuros y las zeolitas presentan una elevada conversión de NO<sub>x</sub> a 345 - 590 °C [Gómez-García, 2005].

De lo anteriormente comentado se observa que la reducción catalítica presenta una muy buena eficiencia a elevadas temperaturas, por lo tanto, existe un gran interés en el desarrollo de catalizadores de SCR que sean activos a bajas temperaturas. En este sentido, se han reportado en bibliografía distintas rutas de síntesis para la preparación de algunos de los óxidos de manganeso que presentan elevadas conversiones en la destrucción de NO<sub>x</sub>. Con el espíritu de mejorar su actividad se han sintetizado óxidos y se han preparado catalizadores soportados. A modo de resumen en la Tabla 3.6 b) se presentan la fase catalítica, el método de preparación del catalizador, el tipo de catalizador obtenido, la temperatura de reacción y la conversión.

Tabla 3.6 b): Algunos catalizadores utilizados para la eliminación de  $\text{NO}_x$ .

Catalizador	Preparación	Tipo	T (°C)	Conv.	Ref.
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + ácido salicílico	Másico	80	98	[Tang, 2007]
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_5\text{O}_8$	$\text{KMnO}_4 + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		80	>98	
$\text{MnO}_x$ amorfo	Acetat+PEG+ $\text{KMnO}_4$		80	>98	
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	Método del ácido cítrico		150	90	
$\alpha$ - $\text{MnO}_2$ nanotubo	$\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$	Másico	300	60	[Tian, 2011]
$\alpha$ - $\text{MnO}_2$ nanorods	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl}$		250	90	
$\beta$ - $\text{MnO}_2$ nanopartícula	Idem anterior + NaF		290	80	
$\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ (anatasa)	Impregnación $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Soportad	175	94	[Etiredy, 2007]

Catalizadores  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  se han obtenido por el método de co-precipitación de nitratos en  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  en diferentes proporciones Mn-Ce. La muestra  $\text{MnO}_x$  pura presenta la fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , al igual que las Mn-Ce ricas en manganeso, solo que estas también tienen  $\text{CeO}_2$ , siendo esta última fase la presente en las muestras sin manganeso. La actividad SCR es máxima para la muestra 40% Mn calcinada a 650 °C, alcanzando una conversión del 94 % a 180 °C [Qi, 2004].

**Monóxido de carbono, CO:** el monóxido de carbono CO, es un gas incoloro e inodoro que se produce por la combustión incompleta de combustibles fósiles, los automóviles con motor de combustión interna son una de las principales fuentes de emisión. La exposición a CO en los seres vivos contribuye a la disminución del suministro de oxígeno en el torrente sanguíneo, ya que la afinidad de la hemoglobina a CO es mayor que a  $\text{O}_2$  [Baran, 1995].

En la búsqueda de nuevas fuentes de energía, una opción es el empleo de celdas de combustible como ya se comentó en el Capítulo 2, las cuales requieren  $\text{H}_2$  para producir energía eléctrica. En este sentido, se han preparado por co-impregnación catalizadores  $\text{MnO}_x/\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$  que permiten alcanzar una mayor conversión de CO debido a la presencia de  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [Ayastuy, 2007] y también se han preparado por el método sol-gel catalizadores Cu- $\text{MnO}_x$  [Hasegawa, 2009].

## Bibliografía

- Agüero F. N., Scian A., Barbero B. P., Cadús L.E., *Catalysis Today*, 133–135 (2008) 493–501.
- Allen G.C., Harris S.J, Jutson J.A., Dyke J.M. ,*Appl. Surf. Sci.* 37, 111 (1989)
- Angiolani, A., *Introducción a la química industrial: fundamentos químicos y tecnológicos*, Ed. Andrés Bello, 1960, Santiago, Chile
- Besoain E., *Mineralogía de arcillas de suelos*, Ed. IICA, San José, Costa Rica, 1985.
- Baran E.J., *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana, 1995.
- Chabre Y., Pannetier J., *Prog. Solid St. Chem.*, 23 (1995) 1-130.
- Cotton F.A., G. Wilkinson, *Química inorgánica avanzada*, 1998, Limusa, 7ma reimpresión.
- Delimaris D., Ioannides T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 303–312.
- Fink D.G., Beaty H.W., Carrol J.M., *Manual práctico de electricidad para ingenieros*, Tomo 3, Ed. Reverté S.A., 1984, Barcelona, España.
- Freeman, *Laboratory manual for chemistry and experimental science* 1965, ed.San Francisco
- Gennaro A. R., *Remington Farmacia*, 2003, 20 ed., Editorial Panamericana, Buenos Aires, Argentina.
- Giachino J. W., Weeks W. R., *Técnica y práctica de la soldadura*, Reverté S. A., Barcelona, España.
- Gil Hernández Á., *Tratado de Nutrición*, Tomo 3, 2da ed., Ed. Panamericana, Madrid, España.
- Gómez-García M.A., Pitchon V., Kiennemann A., *Environment International*, 31 (2005) 445– 467.
- Greenwood N.N., *Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría*, Ed. Alhambra, 1970.
- <http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>
- <http://www.mindat.org/min-1164.html>
- <http://www.mindat.org/min-1756.html>
- <http://www.mindat.org/min-1832.html>
- <http://www.mindat.org/min-1921.html>
- <http://www.mindat.org/min-2503.html>
- <http://www.mindat.org/min-2519.html>
- <http://www.mindat.org/min-2940.html>
- <http://www.mindat.org/min-3317.html>
- <http://www.mindat.org/min-3318.html>
- <http://www.mindat.org/min-3359.html>
- <http://www.mindat.org/min-3441.html>

- <http://www.mindat.org/min-3988.html>
- <http://www.mindat.org/min-680.html>
- <http://www.mindat.org/min-691.html>
- <http://www.mindat.org/min-71.html>
- Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS Files, International Centre of Diffraction Data, 2003.
- Julien, C.M., Massot, Poisson, *Spectrochimica Acta Part A*, 60 (2004) 689-700.
- Kapteijn F., Singoredjo L., Andreini A., Moulijn J.A., *Appl. Catal. B*, 3 (1994), 173-189.
- Khan F. I., Ghoshal A. Kr., *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13 (2000) 527–545.
- Klein C., Hurlbut C. S., *Manual de mineralogía*, Ed. Reverté S.A., 1997.
- Lamaita L., Peluso M. A., Sambeth J. E., Thomas H. J., *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (2005) 114–119.
- Lauwerys, R.R., *Toxicología industrial e intoxicaciones profesionales*, 1994, Masson S.A., Barcelona, España.
- M. García López, *Manual Completo de Artes Ceramicas*, Ed. Maxtor 2009.
- Moore T.E., Ellis M, Selwood, P.W, *Journal of the American Chemical Society*, Volume 72, Issue 2, 1950, Pages 856-866
- Morales M. R., Barbero B. P., Cadús L.E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) 1–10.
- Morral F. R., Jimeno E., Molera P., *Metalurgia general*, Tomo 2, Ed. Reverté S. A., Barcelona, España.
- Oku M., Hirokawa K., Ikeda S., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 7, 465 (1975)
- Oku M., Hirokawa K., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8, 475 (1976)
- Orrego Vicuña, F., *Los fondos marinos y oceánicos*, Ed. Andrés Bello, 1976, Santiago, Chile.
- P.R. Ettireddy, N. Ettireddy, S. Mamedov, P. Boolchand, P.G. Smirniotis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 76 (2007) 123–134.
- Peluso M. A., Gambaro L. A., Pronsato E., Gazzoli D., Thomas H. J., Sambeth J. E., *Catalysis Today*, 133–135 (2008) 487–492.
- Petrucci R.H., Harwood W.S., Herring F.G., *Química General*, 2003, 8va ed., Prentice Hall, Madrid, España.
- Potter, R.M., Rossman, G.R., *American Mineralogist*, 64 (1979) 1199-1218.
- Qi G., Yang R.T., Chang R., *Applied Catalysis B: Environmental*, 51 (2004) 93–106.
- Regnault M. V., *Curso elemental de química*, Volumen 3,
- Serra Majem L., Aranceta Bartrina J., *Nutrición y salud pública*, 2da ed., 2006, Masson S.A., Barcelona, España.

- Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H., *Química Inorgánica*, Vol 2, Ed. Reverté S.A., 1998, Barcelona, España.
- Stobbe E.R., de Boer B.A., Geus J.W., *Catalysis Today*, 47 (1999) 161-167.
- Strohmeier B.R., Hercules D.M., *J. Phys. Chem.* 88, 4922 (1984)
- Sun Z., Chen H., Shu D., He C., Tang S., Zhang J., *Journal of Power Sources*, (2010), doi:10.1016/j.jpowsour.2011.11.043 This is a PDF file of an unedited manuscript
- Tang X., Hao J., Xu W., Li J., *Catalysis Communications*, 8 (2007) 329-334.
- W. Tian, Yang H., Fan X., Zhang X., *Journal of Hazardous Materials*, 188 (2011) 105-109.
- Watts J. F., Wolstenholme J., *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley; 2<sup>nd</sup> edition, 2003.
- Wells A. F., *Química inorgánica estructural*, Ed. Reverté S.A., 1978, Barcelona, España.

---

## **Capítulo 4: Materiales y técnicas utilizadas**

---

#### 4. Materiales y técnicas utilizadas

En este capítulo se describen las técnicas de preparación, caracterización y la metodología de las pruebas de actividad de los catalizadores estudiados.

##### 4.1 Obtención del catalizador

En general los catalizadores que se utilizan en la CWAQ son los heterogéneos. Los catalizadores heterogéneos pueden ser másicos o soportados según todo el sólido sea la fase catalítica o esta esté dispersa en un soporte inerte. De acuerdo al proceso, reacción o catalizador hay muchos métodos diferentes de preparación y la elección del método estará dada por las propiedades que se le quiera dar al catalizador. Los métodos pueden ser: co-precipitación, co-precipitación seguida de impregnación, sol-gel, calcinación / descomposición, impregnación a humedad incipiente (o a volumen de poro), impregnación húmeda (o de equilibrio), adsorción, intercambio iónico, impregnaciones sucesivas y adsorción / precipitación.

Los catalizadores másicos (o no soportados) tienen la ventaja de que toda la superficie es catalíticamente activa y la desventaja de que no todo el material queda expuesto.

Los catalizadores soportados obtenidos por impregnación, adsorción, intercambio iónico, impregnación sucesiva y adsorción / precipitación presentan una elevada dispersión del material catalítico en toda la superficie del soporte.

El método de preparación suele ser utilizado para manipular diferentes propiedades físicas y químicas del catalizador que luego pueden influenciar su actividad. Entre las propiedades físicas se incluyen la distribución y movilidad de los componentes activos, el área superficial como así también el tamaño de poro y la fase del componente activo o del soporte y entre las propiedades químicas se destaca el estado de oxidación de los componentes activos. También es posible variar la relación estequiométrica de los componentes activos en un catalizador multicomponente como así también el tamaño y la geometría del componente activo. Para la preparación de un catalizador se deben considerar las siguientes variables: temperatura de la precipitación, velocidad de precipitación, tipo y grado de agitación, efectos de envejecimiento del precipitado, efecto del lavado, velocidad de secado y uniformidad de las condiciones de calcinación [Bhargava, 2006].

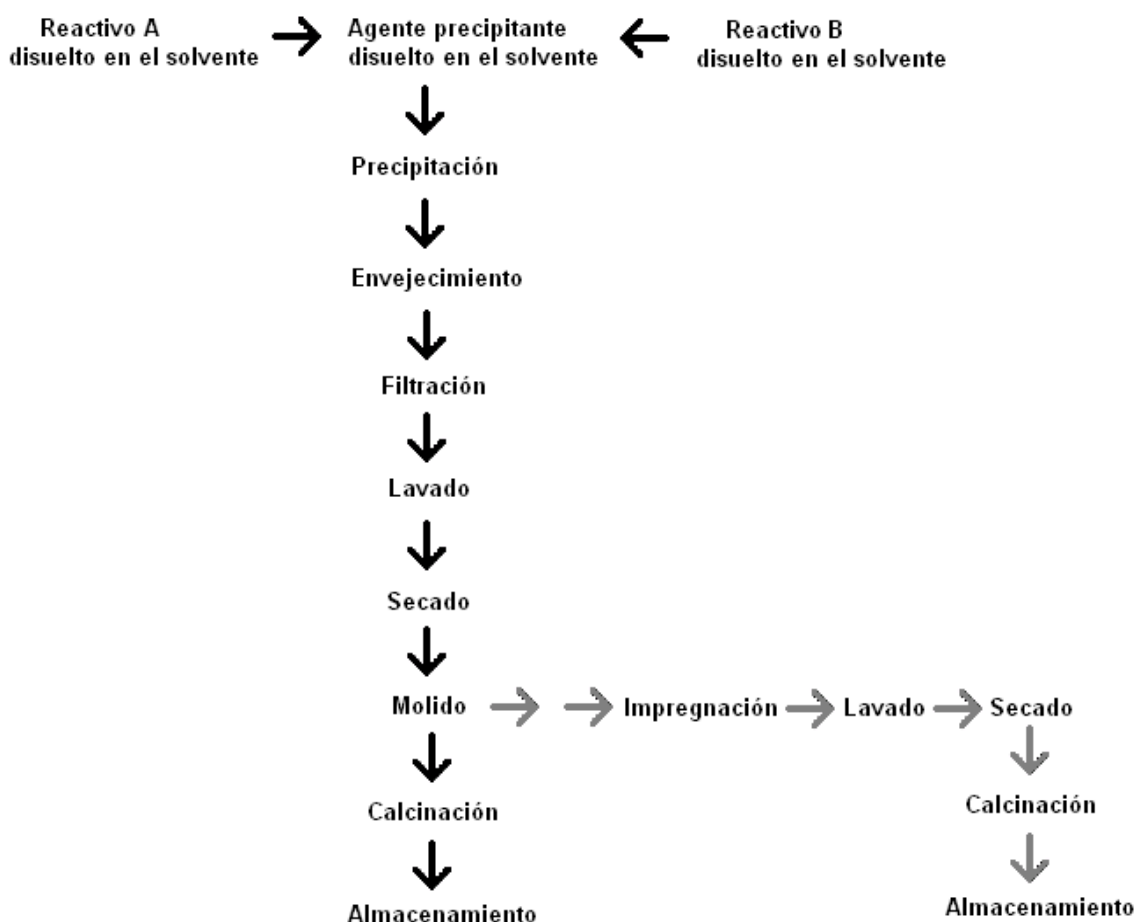
En este trabajo los catalizadores fueron preparados por el método de co-precipitación y por co-precipitación seguido de impregnación.

*Co-precipitación:* es un proceso químico que presenta algunos problemas como la poca homogeneidad macroscópica y la falta de selectividad a los productos, en el sentido de que se obtiene más de una fase.

La impregnación es la fijación de un precursor sobre una superficie, para ello se pone en contacto la solución acuosa del elemento activo con el soporte sólido. La impregnación húmeda (o de equilibrio) consiste en colocar la solución del precursor en una proporción mayor a la que entra en los poros del soporte seleccionado de manera que a continuación hay que retirar el exceso de solución.

*Co-precipitación seguida de impregnación húmeda (o de equilibrio):* consiste en realizar una impregnación en equilibrio sobre un sólido obtenido por co-precipitación. En la Figura 4.1 se presentan los correspondientes diagramas generales con los pasos a seguir por ambos métodos, donde las flechas grises hacen referencia a los pasos a seguir en el método de impregnación en equilibrio.

Figura 4.1: Diagrama general para obtener catalizadores por co- precipitación y por co-precipitación seguida de impregnación en equilibrio.



La co-precipitación permite obtener una gran cantidad de material catalítico a escala de laboratorio mediante un equipamiento sencillo. La síntesis se puede llevar a cabo con material de vidrio de uso común y un agitador magnético para favorecer la transferencia. Los pasos de filtración y lavado permiten eliminar el exceso de agente precipitante y de los reactivos, se utiliza un embudo Büchner con papel de filtro adecuado conectado a un kitasato. Los pasos de secado y molido son sencillos, para el primero se requiere una estufa y para segundo un mortero, así se elimina el exceso de humedad y se aumenta el área de transferencia respectivamente.



La calcinación es el último paso y el más importante, donde se obtiene finalmente la especie activa catalíticamente, la misma se lleva a cabo en una mufla en presencia de aire.

En la impregnación en equilibrio se ponen en contacto el sólido y la solución a impregnar a temperatura ambiente. La operación se lleva a cabo con material de vidrio de uso común y un agitador magnético para favorecer la transferencia. Los pasos de lavado, secado y calcinación son similares a las comentadas anteriormente [Stiles, 1995].

En esta Tesis se prepararon dos series de catalizadores a partir de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99% Sigma- Aldrich) y solución comercial de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2M (Anedra), una utilizando NaOH (grado analítico Carlo Erba) y otra utilizando KOH (grado analítico Merck) como agente precipitante. La tercer serie se preparó mediante la impregnación de solución 0,1M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Mallinckrodt).

Para la síntesis de los sólidos fue necesario preparar solución madre de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,1M, solución de NaOH 3M y solución de KOH 3M por disolución de las drogas sólidas. Las soluciones acuosas de los nitratos en diferentes proporciones se vertieron en 200 ml del agente co-precipitante. El precipitado obtenido se lavó con 1000 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, se dejó secar a 100 °C durante 24 hs y posteriormente se calcinó a 350 °C en atmósfera de aire [Imamura, 1985]. La nomenclatura de los catalizadores, las proporciones de ambas soluciones utilizadas para la preparación de los mismos y la composición en fracción molar ( $X_{\text{Mn}}$ ) y la fracción en peso ( $x_{\text{Mn}}$ ) se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Nomenclatura y composición de los catalizadores.

Nomenclatura	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2M (ml)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1M (ml)	$X_{\text{Mn}}$	$x_{\text{Mn}}$
<b>Mn-Ce 10/0</b>	30,00	-----	1	0
<b>Mn-Ce 9/1</b>	27,00	6,00	0,90	0,78
<b>Mn-Ce 8/2</b>	24,00	12,00	0,80	0,61
<b>Mn-Ce 7/3</b>	21,00	18,00	0,70	0,48
<b>Mn-Ce 6/4</b>	18,00	24,00	0,60	0,37
<b>Mn-Ce 5/5</b>	15,00	30,00	0,50	0,28
<b>Mn-Ce 4/6</b>	12,00	36,00	0,40	0,21
<b>Mn-Ce 3/7</b>	9,00	42,00	0,30	0,14
<b>Mn-Ce 2/8</b>	6,00	48,00	0,20	0,09
<b>Mn-Ce 1/9</b>	3,00	54,00	0,10	0,40
<b>Mn-Ce 0/10</b>	-----	60,00	0	1

Luego, según el agente precipitante sea NaOH o KOH, la nomenclatura será Mn-Ce (Na) o Mn-Ce (K) y la serie impregnada se designará como Mn-Ce (Na) Cu.

## 4.2 Caracterización

La caracterización de un catalizador mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cuali y cuantitativamente cómo está constituido este tanto en el bulk como en la superficie. Se busca determinar en que proporción se encuentran las fases presentes, la forma y tamaño de las unidades de catalizador, la estructura de poro, el área superficial total y la naturaleza de los grupos funcionales presentes en la superficie. De esta manera se obtiene información acerca de la composición química, estructura y textura del catalizador. En la Tabla 4.2 se presentan las técnicas utilizadas en este trabajo y el tipo de información que permite obtener cada una de ellas.

Tabla 4.2: Técnicas de caracterización.

<b>Acrónimo</b>	<b>Nombre</b>	<b>Tipo de técnica</b>	<b>Información</b>
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction	Difracción	Identificación de fases y determinación de estructura
<b>FTIR</b>	Fourier transform infrared spectroscopy	Espectroscopia óptica	Modos vibracionales de oxígenos terminales.
<b>XPS</b>	X-ray photoelectron spectroscopy	Espectroscopia electrónica	Composición de la superficie y estado de oxidación.
<b>SEM</b>	Scanning electron microscopy	Microscopia	Morfología de la superficie
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett y Teller	Adsorción Física	Superficie específica, volumen y tamaño de poro
<b>TPR</b>	Temperature programmed reduction	Térmica	Reducibilidad del óxido
---	Adsorción de fenol	Adsorción química	Interacción del reactivo con la superficie del sólido.

### 4.2.1 Difracción de Rayos X, XRD

#### *Generalidades*

La Difracción de rayos X es una técnica espectroscópica que permite identificar las fases cristalinas y la estructura cristalina. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromático sobre el sólido cuyas propiedades se desean determinar, siendo condición necesaria que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación incidente y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

Cuando estos rayos X alcanzan un átomo, interaccionan con sus electrones, estos dispersan la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones. Si los rayos X dispersados desde átomos cercanos interfieren entre sí constructivamente se produce el fenómeno de difracción, generando un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal mediante la Ley de Bragg. Dado un haz estrecho de radiación que choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , la difracción tendrá lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos si y solo si

$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d}$ , donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la

distancia entre planos del cristal. [Sands, 1994]

#### *Equipo*

El CINDECA cuenta con un equipo Philips PW 1390. Un esquema simplificado del equipo de rayos X se presenta en la Figura 4.2.1. El haz de rayos X procedente del tubo se enfoca sobre la muestra situada en el eje del goniómetro y el haz difractado se enfoca y dirige hacia el detector.

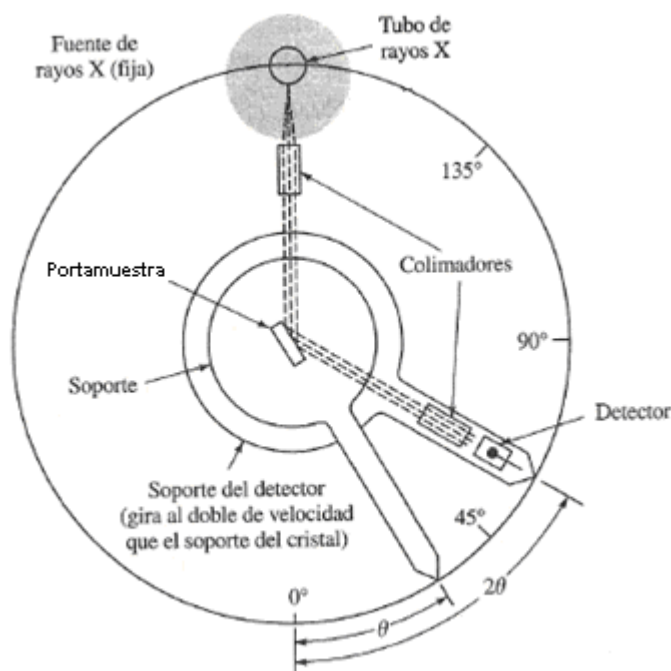
El tubo de rayos X es una celda de vidrio en la cual se ha realizado vacío que posee un cátodo de Wolframio y un ánodo de Cobre, si entre ellos se aplica una diferencia de potencial, los electrones emitidos por el cátodo son fuertemente acelerados hacia el ánodo produciéndose en la colisión radiación de frenado y radiación característica. El espectro de radiación de frenado presenta picos de radiación característicos a determinadas longitudes de onda según el material con el que este construido el ánodo. Los rayos X son producidos en el punto de impacto e irradian en todas direcciones saliendo al exterior del tubo a través de unas ventanas de berilio. La mayor parte de la energía cinética de los electrones que golpean al ánodo es convertida en calor, por lo que el ánodo necesita un sistema de enfriamiento por agua y alrededor del 1% de la energía cinética de los electrones se transforma en rayos X.

Con el objeto de que a la muestra llegue radiación monocromática, es necesario colocar un filtro que solo deje pasar la radiación característica, si el ánodo es de Cobre el filtro será de Niquel.

En la óptica de Bragg-Brentano se generan el círculo del goniómetro con radio fijo y el círculo de focalización con radio variable.

El contador proporcional es una celda metálica en la que se encuentra gas inerte a baja presión, el cual mediante la interacción con los rayos X se ioniza y genera fotoelectrones que pierden su energía cinética ionizando varios cientos de átomos adicionales del gas inerte. Mediante el potencial aplicado los electrones migran hacia el filamento anódico y los cationes hacia el cátodo cilíndrico metálico. El potencial es tal que el número de electrones aumenta rápidamente como resultado de la producción de pares iónicos secundarios dando como resultado una amplificación de la corriente iónica [Skoog, 1997].

Figura 4.2.1: Esquema del equipo de rayos X.



#### *Procedimiento experimental*

La muestra sólida se pulveriza en un mortero, se coloca en un porta muestras de vidrio (el cual no produce difracción) y se enrasa. Luego el porta muestras se coloca en el equipo y se realiza la medida.

#### *Interpretación de los datos*

Los datos se obtienen como un gráfico de intensidad en función de  $2\theta$ . Conocida la longitud de onda de la radiación incidente  $\lambda$  y mediante la ley de Bragg es posible determinar la distancia entre planos  $d$ . Para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data).

### 4.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR

#### Generalidades

Es una técnica espectroscópica que permite obtener datos sobre grupos funcionales y características estructurales. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz infrarroja sobre el sólido cuyas propiedades se desean determinar, siendo condición necesaria que la energía de la radiación incidente coincida con la energía de la vibración y que la Integral del momento dipolar de la transición sea no nula. La transición entre dos estados caracterizados por dos funciones de onda se calcula mediante la expresión  $\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau$  y si el momento dipolar se expande en serie de Taylor  $\mu = \mu_0 + (d\mu/dq)_0 q + \dots$  con  $\mu_0$  momento dipolar permanente, se obtiene la siguiente expresión  $\mu_{mn} = (d\mu/dq)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau$ , lo que significa que ambos términos deben ser no nulos para que la vibración sea activa al IR. Es decir, se debe producir un cambio neto en el momento dipolar y la transición se debe producir entre estados de distinta paridad,  $\Delta v = \pm 1$

Esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja para que se produzca una transición permitida por las reglas de selección. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida, generando picos vibracionales algo ensanchados. [Conley, 1972]

#### Equipo

El CINDECA cuenta con un equipo Bruker IFS 66. Un esquema simplificado del equipo de IR se presenta en la Figura 4.2.2. La radiación IR procedente de la fuente se enfoca hacia el interferómetro, luego incide sobre la muestra y se dirige finalmente hacia el detector.

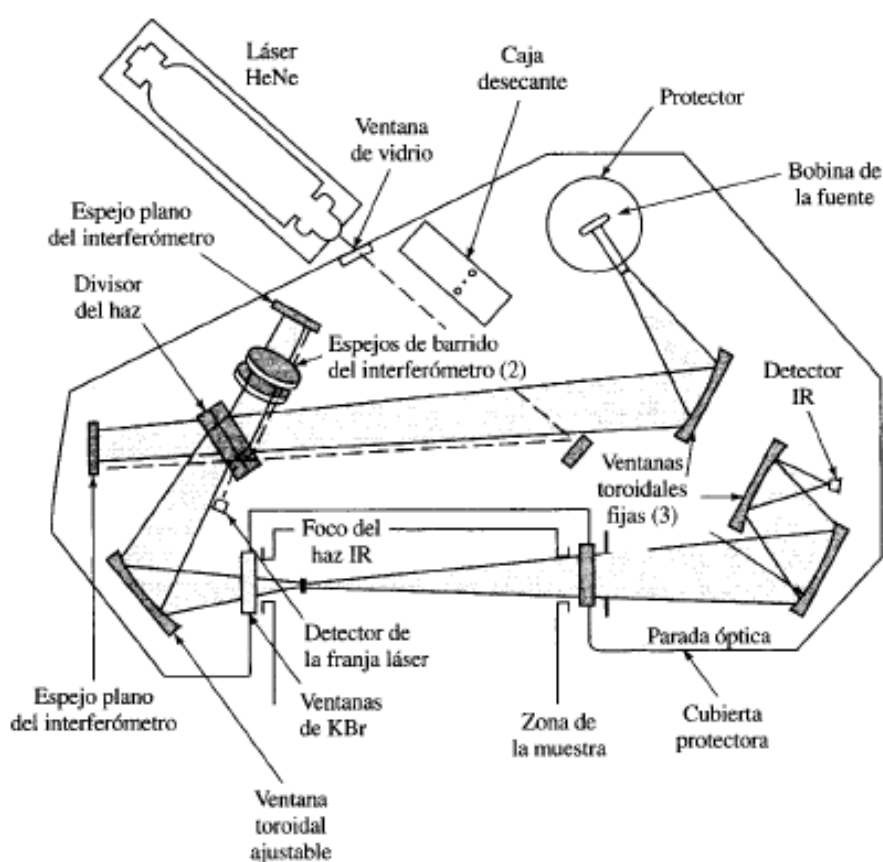
La fuente Global es una barra de carburo de silicio que se calienta eléctricamente, el espectro de radiación del infrarrojo medio es similar al del cuerpo negro ideal y la radiación total emitida varía con la cuarta potencia de la temperatura según la Ley de Stefan-Boltzmann. Este tipo de fuente presenta inconveniente la variación de la intensidad con la longitud de onda y la respuesta térmica del material.

El interferómetro de Michelson consiste en dos espejos planos, uno de ellos fijo y el otro móvil y un separador de haces. El haz de radiación IR se divide en dos al pasar por el separador uno se refleja en el espejo fijo y el otro en el espejo móvil y recorre así una distancia extra, una vez reflejados se superponen e inciden sobre la muestra. La intensidad del haz transmitido fluctúa según la interferencia sea constructiva o destructiva y la curva resultante de intensidades en función del tiempo (distancia extra/ velocidad del espejo) es el interferograma. Este puede convertirse en una gráfica de intensidad en función del número de onda mediante la Transformada de Fourier acumulando 32 o más interferogramas reduciendo así el error.

El rayo del láser de Helio-Neón sigue a la radiación infrarroja a través del interferómetro con objeto de determinar el desplazamiento del espejo móvil.

El detector utilizado para las medidas de transmisión es un DLaTGS (deuterated L-alanine doped triglycene sulphate) el cual es un material piroeléctrico, mantiene una fuerte polarización dependiente de la temperatura después de eliminar el campo eléctrico aplicado. Se coloca el cristal piroeléctrico entre dos electrodos, uno transparente a la radiación IR y al cambiar la temperatura por irradiación se genera una corriente eléctrica medible [Skoog, 1997].

Figura 4.2.2: Esquema del equipo de IR.



#### *Procedimiento experimental*

La muestra sólida se diluye al 1% con KBr (el cual es transparente a la radiación IR) en un mortero, se construye una pastilla, se coloca en el equipo y de esta manera se realiza el estudio debiendo primero tomar el espectro del fondo, la resolución del espectro es de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### *Interpretación de los datos*

Los datos se obtienen como un gráfico de absorción (o transmisión) en función del número de onda. La identificación de las bandas se logra por comparación con los valores dados en bibliografía.

### 4.2.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X, XPS

#### *Generalidades*

Es una técnica espectroscópica que permite obtener información acerca de la composición atómica, estructura y grado de oxidación. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromático sobre el sólido cuyas propiedades se desean determinar, siendo condición necesaria la existencia de una estructura multielectrónica, los elementos H y He no se pueden analizar.

Cuando un fotón colisiona con un átomo, puede interaccionar con un electrón de un orbital atómico transfiriéndole toda su energía o parte de ella y si esta energía es igual o mayor que la función trabajo ocurre así la emisión del electrón del átomo, este proceso de fotoemisión se describe mediante la Ecuación de Einstein siempre que se logre medir la velocidad de escape del electrón. Es posible obtener el valor de la energía de enlace realizando un balance de energías,  $E_B = h\nu - KE - w$ , donde  $h\nu$  es la energía de la fuente de rayos X,  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en el átomo y  $KE$  es la energía cinética del electrón. En los sólidos la energía de enlace esta influenciada por la superficie, y para remover el electrón se debe poner en juego una energía adicional, llamada función trabajo  $w$ .

Durante el proceso de fotoemisión otros electrones en la muestra pueden responder a la creación del hueco electrónico mediante un reordenamiento, de los electrones del átomo que contiene el hueco o de electrones de átomos vecinos, lo que se conoce como relajación y provoca una disminución en la energía de enlace [Nefedov, 1988].

#### *Equipo*

El equipo utilizado fue un sistema de equipamiento multitécnica SPECS con detector PHOIBOS 150. Un esquema simplificado del equipo de XPS se presenta en la Figura 4.2.3. El haz de rayos X monocromático se enfoca sobre la muestra y los electrones emitidos son analizados y detectados.

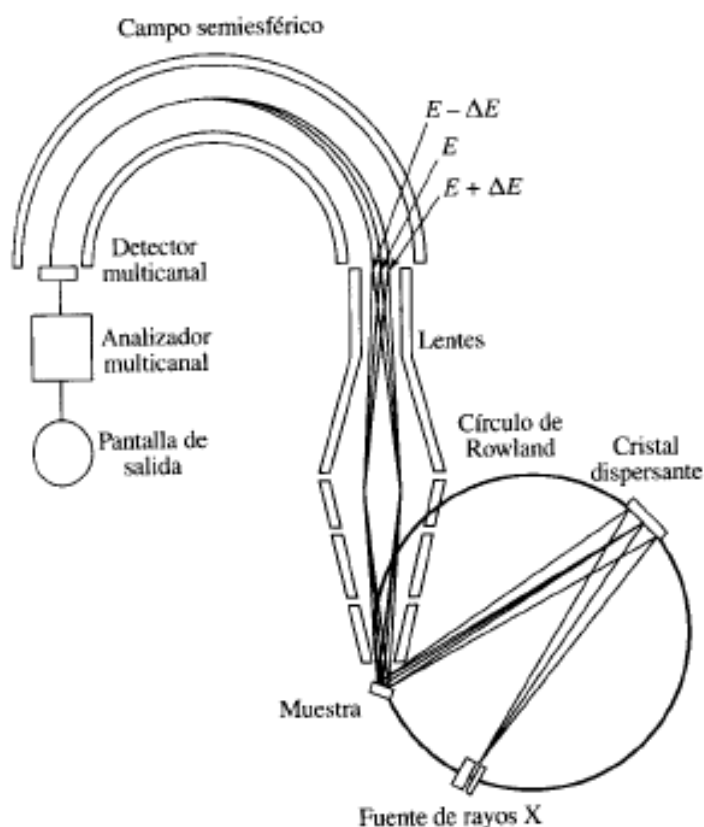
La cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada debe cumplir con las condiciones de ultra alto vacío debido a que los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula en la fase gaseosa y la composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, todo ello es controlado mediante una cámara de vídeo.

La fuente de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg, otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima, evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden.

En el analizador el haz de electrones es desviado por un campo magnético de tal manera que los electrones se mueven siguiendo una trayectoria curva y variando el campo los electrones de varias energías cinéticas se pueden focalizar en el detector.

El detector es un espectrómetro de electrones con canales multiplicadores, que consiste en un tubo de vidrio dopado con plomo o vanadio, el cual mediante la aplicación de una diferencia de potencial produce una cascada de electrones por cada electrón incidente [Skoog, 1997].

Figura 4.2.3: Esquema del equipo de XPS.



#### *Procedimiento experimental*

La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un porta muestras, luego se procede a la realización de vacío mediante una bomba mecánica y finalmente con una bomba turbo molecular se alcanzan las condiciones de ultra alto vacío.

#### *Interpretación de los datos*

Los datos se obtienen como un gráfico de Intensidad (Unidades Arbitrarias) en función de las Energías de Enlace (Electrón Volt). Luego a partir de Tablas se identifican las regiones correspondientes a cada elemento y mediante la utilización del programa CASA XPS, se realiza el tratamiento de los datos, se identifican los elementos presentes y se realizan las integraciones de los picos.



#### 4.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido, SEM

##### *Generalidades*

Es una técnica de microscopia que permite obtener información morfológica y mediante la utilización de la microsonda se puede determinar la composición.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre el sólido cuyas propiedades se desean determinar, siendo condición necesaria que la muestra sea conductora.

Este equipo presenta una alta resolución (20 a 50 Å) y una gran profundidad de foco (100 veces mayor a la de un microscopio óptico de la misma magnificación), responsable de la apariencia tridimensional de sus imágenes.

Cuando el haz de electrones penetra en la superficie del sólido, algunos de los electrones pierden su energía por colisiones inelásticas y permanecen en el sólido, pero la mayoría experimenta numerosas colisiones y salen de la superficie como electrones retrodispersados. Los electrones secundarios son los que se generan como resultado de interacciones entre los electrones del haz y los electrones de conducción del sólido lo que da lugar a la expulsión de los mismos de la banda de conducción. Finalmente el otro efecto es la emisión de rayos X. Mediante la detección de los electrones expulsados se obtiene la imagen y por la detección de los rayos X emitidos se obtiene información acerca de la composición [Goldstein, 2003].

##### *Equipo*

El CINDECA cuenta con un equipo Philips SEM 505, con capacidad analítica a través del Sistema de Microsonda EDAX DX PRIME 10. Un esquema simplificado del equipo de SEM se presenta en la Figura 4.2.4. Se utiliza un cañón de electrones, un sistema de focalización de electrones y en la cámara de muestra se debe realizar vacío. Mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X.

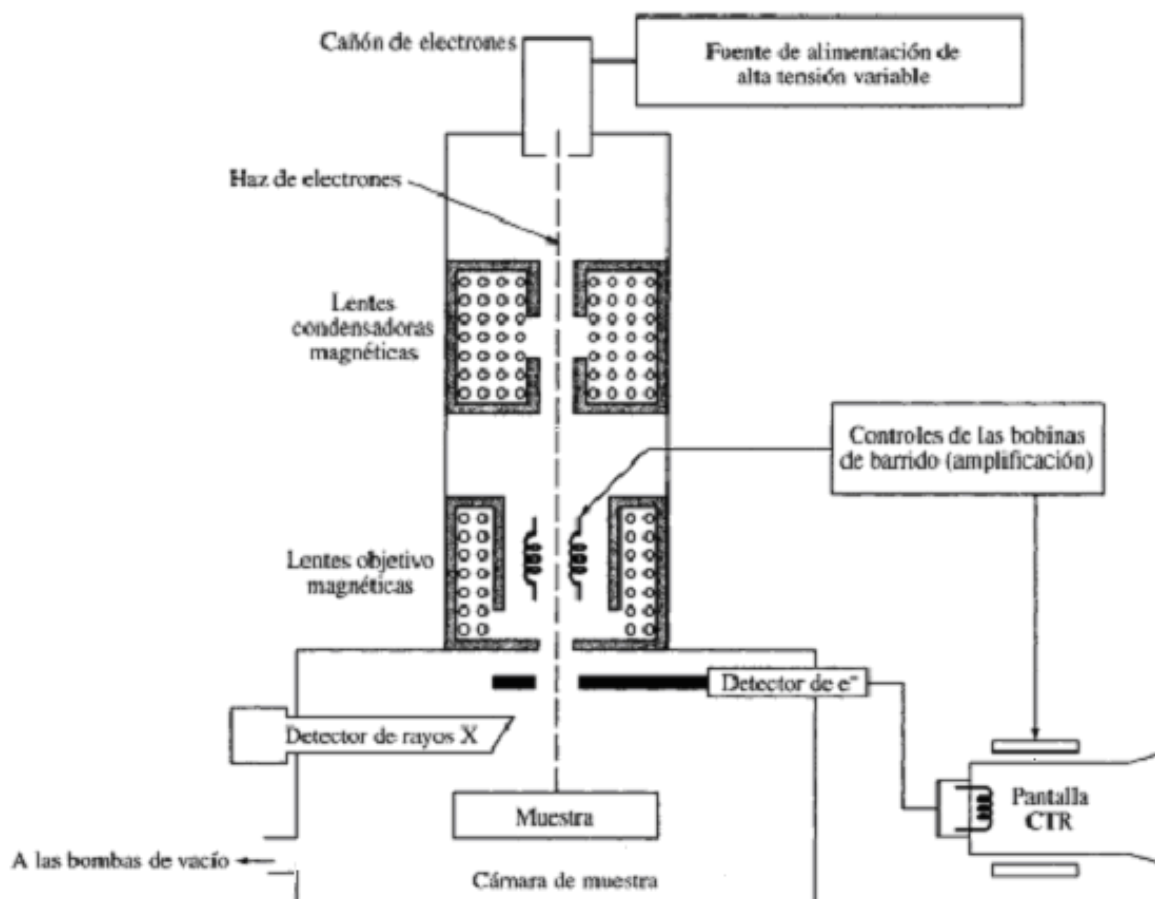
El sistema de lentes condensadoras es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivo, las que determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra. El barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo, uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en la dirección y. El barrido se controla mediante la aplicación de una señal eléctrica y variando en función del tiempo la señal eléctrica el haz se mueve describiendo una línea recta a lo largo de la muestra y vuelve a su posición inicial. Este movimiento es completado en la dirección y para así componer la imagen en el plano xy.

El detector de electrones es un tubo de vidrio dopado que emite una cascada de fotones cuando es alcanzado por un electrón. Los fotones son guiados a un fotomultiplicador que está alojado fuera de la cámara de alto vacío.

El detector de rayos X es un cristal semiconductor de Silicio dopado con Litio, una capa conductora tipo p se coloca frente a la fuente de rayos X seguida de una zona intrínseca central y una capa tipo n.

La superficie externa de la capa tipo p se recubre con oro para permitir la conexión eléctrica y la señal de salida se recoge a través de una lámina de aluminio que recubre la capa tipo n [Skoog, 1997].

Figura 4.2.4: Esquema del equipo de SEM.



#### *Procedimiento experimental*

Las muestras no conductoras son recubiertas con una película metálica delgada producida por evaporación al vacío. Este recubrimiento debe ser del grosor adecuado, suficientemente grueso para que no se cargue la superficie y suficientemente delgado para no enmascarar detalles de la superficie.

#### *Interpretación de los datos*

Las imágenes se obtienen como archivos digitales y la cuantificación EDS también. Si se desea hacer un estudio de tamaño de partícula la muestra tiene que estar bien dispersa en el portamuestra. El análisis de la morfología de los sólidos se realiza por comparación con la bibliografía.

#### 4.2.5 Sortometría, BET

##### *Generalidades*

Es una técnica que permite determinar la superficie específica, el volumen y el tamaño de poro.

La técnica consiste en exponer la muestra a una serie de presiones de gas a temperaturas del N<sub>2</sub> líquido. Con cada aumento de presión el número de moléculas de gas adsorbido en la superficie aumenta, la presión a la que se produce el equilibrio de adsorción se mide y mediante un balance de masa y utilizando la ley de los gases se determina la cantidad de gas adsorbido. Primero se llenan los microporos, se cubre completamente la superficie libre y finalmente se llenan los poros más grandes.

Una isoterma de adsorción es una medida del número de moles de gas (V<sub>a</sub>) que desaparece a temperatura constante por una superficie sólida limpia como función de la presión del gas (P). Las medidas se realizan a la temperatura de ebullición del N<sub>2</sub>, 77,35K. Por convención la cantidad de gas adsorbida se expresa en CNPT, mientras que la presión se expresa como relativa (P<sub>gas</sub>/P<sub>0</sub>), donde P<sub>0</sub> es la presión de vapor del gas a la temperatura de la experiencia.

Cuando la isoterma presenta dos caminos diferentes para la adsorción y la desorción se dice que presenta histéresis y este comportamiento es característico de los materiales meso y macroporosos, esos poros presentan una gran variedad de tamaños y formas y pueden estar interconectados unos con otros. Cuando las moléculas están muy cerca de las paredes de los poros, experimentan fuerzas atractivas y comienza la condensación del gas a presiones más bajas que en un material sólido no poroso y se llenan los poros con multicapas. Para extraer información de una isoterma de adsorción es necesario tener en cuenta el modelo de Langmuir donde por quimisorción se forma una monocapa, las moléculas de gas chocan inelásticamente, por lo que se mantienen en contacto con el sólido un tiempo antes de retornar a la fase gas y este tiempo de retardo es responsable del fenómeno de adsorción. El modelo de BET (Brunnauer, Emmet y Teller) generaliza el modelo de Langmuir a sistemas donde se forman multicapas y la ecuación que representa esta situación es

$$\frac{P}{(P_0 - P)V_a} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0},$$

donde V<sub>a</sub> es cantidad de gas adsorbido a la presión P, V<sub>m</sub> la cantidad de gas adsorbido en la monocapa, C una constante que usando N<sub>2</sub> toma valores entre 50 y 300 y P<sub>0</sub> presión de saturación del gas. Para obtener el valor de Superficie específica se utiliza la siguiente

expresión  $s\left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right) = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0}$ , donde  $\sigma$  es el área por molécula de N<sub>2</sub> (16,2\*10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>), m es la

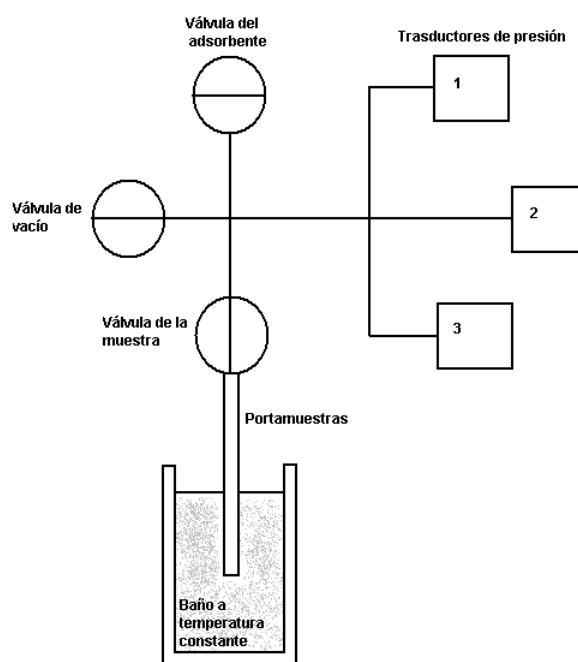
masa de adsorbente (g), N<sub>A</sub> es el número de Avogadro (6,023\*10<sup>23</sup> molec/mol) y V<sub>0</sub> es volumen molar de gas en CNPT (22414 cm<sup>3</sup>) [Webb, 1997].

### Equipo

El CINDECA cuenta con un equipo Micromeritics ASAP 2020. Un esquema simplificado del equipo de BET se presenta en la Figura 4.2.5a). Consiste básicamente en un portamuestras al que se accede mediante tres válvulas, una para el adsorbente, una que conecta al sistema de evacuación y otra para aislar la muestra. Las presiones se miden con tres transductores de presión que cubren un rango desde 40 mmHg hasta 760 mmHg y el porta muestras que puede ser calentado o enfriado.

El modelo ASAP 2020 utiliza dos sistemas independientes de vacío, uno para la preparación y otro para análisis de las muestras, que además de utilizar la bomba mecánica trabaja con la bomba turbo molecular, reduciendo el tiempo de análisis y evitando la contaminación de la misma. Cuenta con dos sistemas para desgasar totalmente programables con perfiles de temperatura controlable, las conexiones son de acero inoxidable y presentan un diseño adecuado para minimizar los volúmenes internos, los termos Dewar de larga duración junto con la camisa isotérmica garantizan un perfil de temperaturas constante a lo largo de toda la medida.

Figura 4.2.5 a): Esquema del equipo de BET.



### Procedimiento experimental

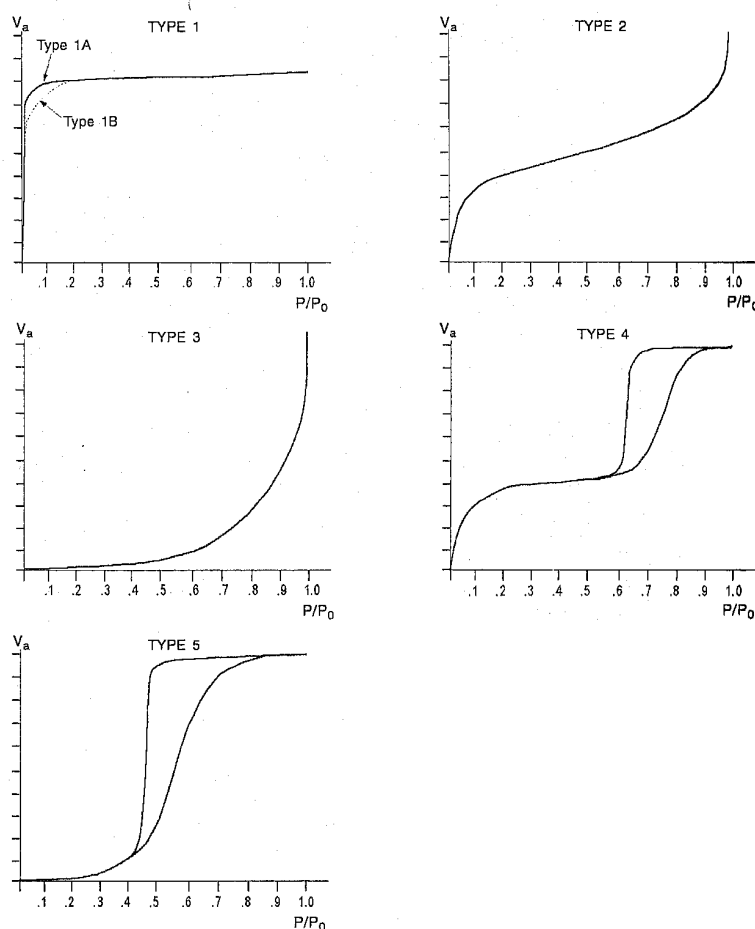
El sólido es pesado en un tubo de muestra, desgasificado y enfriado a 77K para luego proceder.

### Interpretación de los datos

Los gráficos de  $V_a$  en función de  $P/P_0$  revelan mucho acerca de la estructura del material adsorbente simplemente por su forma, en la Figura 4.2.5 b) se presentan los distintos tipos de isothermas y Mediante la ecuación de BET se obtiene el área superficial.

En la clasificación de BET la isoterma Tipo 1 es característica de adsorbentes con poros pequeños, el adsorbato cubre al adsorbente, el cual tiene una superficie uniforme, hasta que se forma una monocapa y entonces el proceso se detiene; en la isoterma Tipo 2 el adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas; la isoterma Tipo 3 se da cuando el adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, por lo cual una vez que se ha adsorbido una molécula ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba, lo que conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapas; en la isoterma Tipo 4 el comportamiento inicial consiste en formar una monocapa, para luego mostrar comportamiento de formación de multicapas un adsorbente rugoso en el cual la monocapa inicial deja muchos huecos que terminan por saturarse de adsorbato al alcanzar la presión  $P_0$  (condensación capilar) y en la isoterma Tipo 5 el comportamiento inicial consiste en formar una multicapas hasta alcanzar un "espesor de multicapa" máximo. Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente rugoso, como en el caso 4, y un adsorbato que interactúa débilmente con el adsorbente) [Webb, 1997].

Figura 4.2.5 b): Isotermas BET.



#### 4.2.6 Reducción a Temperatura Programada, TPR

##### *Generalidades*

Es una técnica térmica que permite medir la temperaturas de reducción de muestras oxídicas. La técnica consiste en reducir el sólido mediante el pasaje de un gas cuando el sistema es calentado de una manera predeterminada y la información química se deriva del análisis de los productos gaseosos. En general el sólido es reducido por una corriente de  $H_2/N_2$  y la concentración del mismo es monitoreada antes y después de pasar por la muestra utilizando un puente de conductividad térmica. Un típico perfil de reducción consiste en una serie de picos donde cada uno representa un proceso de reducción particular de cada componente del sólido. La posición del pico está determinada por la naturaleza y el entorno químico del componente y el área del pico representa la concentración de ese componente en el sólido. Esta es una técnica muy sensible y no depende de ninguna otra propiedad del sólido más que de su reducibilidad, aunque se debe trabajar muy cuidadosamente ya que los valores de temperatura de reducción dependen de la composición de la mezcla gaseosa y del caudal de la misma.

Los perfiles de TPR de sólidos complejos pueden mostrar una gran cantidad de detalles reflejando procesos de reducción complejos. El uso de estos perfiles como “huellas digitales” es una herramienta muy importante para el análisis.

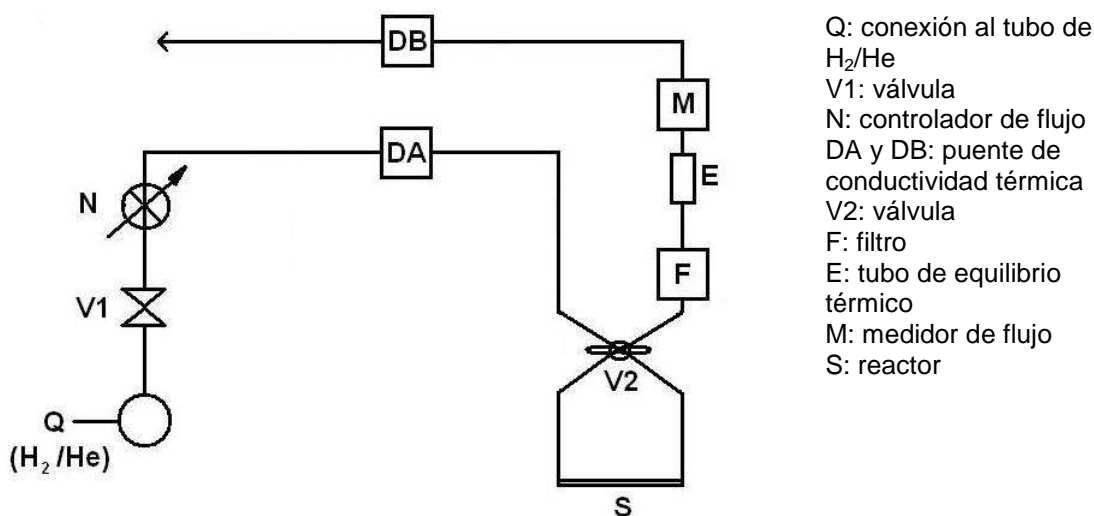
Una ventaja muy importante de esta técnica es que requiere unos pocos miligramos de muestra y consume unos pocos micromoles de  $H_2$  [Jones, 1986].

##### *Equipo*

El CINDECA cuenta con un equipo Quantachrome Quantasorb Jr. Un esquema simplificado del equipo de TPR se presenta en la Figura 4.2.6. Consiste básicamente en una conexión al tubo de  $H_2/He$ , un puente de conductividad y el reactor donde se coloca la muestra. Los puentes de conductividad son muy utilizados para el análisis de mezclas gaseosas, el diseño convencional consiste en un filamento montado en una pequeña celda termostatzada que contiene la mezcla a analizar y otro que contiene el gas estandar, los filamentos se encuentran conectados de manera similar al puente de wheatstone, cualquier diferencia entre las perdidas de calor de ambos filamentos hace que el puente se desbalancee, lo que depende de la composición de la mezcla [Minter, 1951].

El modelo Quantachrome Quantasorb Jr. Tamben puede utilizarse para realizar medidas de TPO ya que cuenta con una trampa fría.

Figura 4.2.6: Esquema del equipo de TPR.



#### *Procedimiento experimental*

Se pesan 10, 15 o 20 mg de muestra dependiendo de su reducibilidad, para evitar la saturación de la señal. Se colocan la muestra en el reactor y la temperatura se incrementa desde la ambiente hasta 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 21°C min<sup>-1</sup>. Como gas reductor se emplea una mezcla de  $H_2$  en  $N_2$ , 5% en vol., a una velocidad de flujo total de 22 ml min<sup>-1</sup>.

Para la calibración del equipo se utiliza una masa conocida de óxido de cobre (II) y se asume que este se reduce directa y completamente a cobre metálico.

Los patrones se realizaron a partir de la mezcla mecánica de 0,1068 g de CuO y 4,2613 g de SiO<sub>2</sub>, de esta manera se evita la saturación de la señal en el equipo y la temperatura de reducción registrada para el mismo fue de 357 °C.

#### *Interpretación de los datos*

Los puntos experimentales registrados se grafican como  $H_2$  consumido en función de la temperatura del reactor.

#### 4.2.7 Adsorción de Fenol

##### *Generalidades*

La adsorción es el resultado de la atracción entre las moléculas de un adsorbente y las del adsorbato. La adsorción física se debe a interacciones de tipo van der Waals y la adsorción química implica la formación de enlaces químicos. La importancia de la quimisorción radica en que todas las reacciones catalizadas por un sólido requieren como etapa intermedia en el proceso global la quimisorción de uno o más de los reactivos. Identificar y conocer cómo se comportan las especies quimisorbidas es fundamental para comprender los mecanismos catalíticos reales.

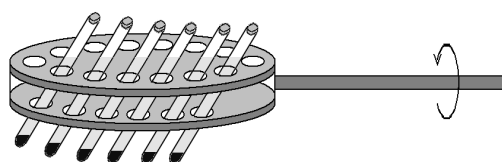
La adsorción sólido-líquido depende de varios factores como la naturaleza física del adsorbente (área superficial, porosidad, grupos funcionales superficiales, etc), la naturaleza del adsorbato (pKa, peso molecular, tamaño, grupos funcionales presentes, etc), las condiciones de la solución (pH, fuerza iónica, etc) y la temperatura a la que se lleva a cabo la adsorción [Haghseresht, 2002].

La capacidad de adsorción no está relacionada de una manera sencilla con las propiedades superficiales del material sino que dependerá de la accesibilidad de las moléculas a los sitios, entre otras cosas. Bajo condiciones experimentales apropiadas, por ej: sobre carbón activado, moléculas como fenol pueden acceder a microporos, la materia orgánica natural a los mesoporos y las bacterias a los macroporos. La adsorción de fenol es en parte física y en parte química. El fenol fisisorbido puede transformarse en quimisorbido con el transcurso del tiempo o incrementando la temperatura y puede ser desorbido por tratamiento con disolventes o por diferentes tratamientos térmicos en atmósfera inerte, mientras que el quimisorbido no puede ser desorbido incluso a altas temperaturas, lo que es debido a la formación de un residuo polimérico debido a la condensación de radicales aromáticos. La adsorción irreversible sobre carbón [Dabrowski, 2005] y nódulos de manganeso [Parida, 2010] es causada por las reacciones de acomplamiento oxidativo en presencia de oxígeno molecular disuelto, esta reacción es lenta comparada con la fisisorción a 25 °C y se ha demostrado que la presencia de oxígeno en la solución aumenta este tipo de adsorción [Bottani, 2005].

##### *Equipo*

Un esquema simplificado del equipo de adsorción se presenta en la Figura 4.2.7. Se trata de un agitador sumergido en un termostato convencional. Las muestras se colocan en tubos de hemólisis y estas se sujetan mediante banditas elásticas al portamuestras adosado al agitador.

Figura 4.2.7: Esquema del equipo de adsorción.





El agitador se construyó en el Instituto y el termostato utilizado fue un LAUDA Alpha RA 8.

*Procedimiento experimental*

El desarrollo de la experiencia para estudiar la adsorción de fenol sobre los diferentes sólidos se lleva a cabo colocando en un tubo un volumen de 5 ml de solución de fenol de 0,25 g/L de concentración en contacto con 50 mg del sólido cuyas propiedades se desean determinar y a una temperatura constante de 25 °C se agita continua y homogéneamente a 27,3 revoluciones por minuto. En un primer ensayo se hizo un estudio de la cinética de adsorción, donde se retira solución a diferentes intervalos de tiempos crecientes para observar la evolución temporal del sistema y así se construye el gráfico de Concentración/Concentración inicial en función del tiempo, encontrándose que el equilibrio se alcanza alrededor de las 24 hs. En ensayos posteriores se realiza un experimento diferente, donde se colocan 50 mg del sólido a estudiar y un volumen de 5 ml de solución de fenol de diferente concentración (entre 0,125 g/L y 1g/L) en cada tubo y se procede de manera similar [Bahdod, 2009]. Para la determinación de fenol en solución se utilizó la técnica de espectroscopia uv-vis con un equipo Perkin-Elmer Lambda 35 a una longitud de onda de 270 nm correspondiente al segundo máximo del fenol. Las determinaciones se realizan utilizando un espectrómetro uv-vis, recordando que el coeficiente de absortividad molar del fenol es  $1600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

*Interpretación de los datos*

Para la interpretación de los datos experimentales se calculan las variables a graficar  $q_e$  (mmoles de fenol adsorbidos/m<sup>2</sup> de adsorbente) y  $C_e$  (mmoles de fenol en equilibrio/l de solución) y teniendo en cuenta los diferentes modelos de adsorción se establece la correlación entre los datos y los modelos [Pérez, 2007] [Girods, 2009] [Hsia Lin, 2009]. En la Tabla 4.2.7 se presentan las ecuaciones matemáticas, la forma lineal y se indica que gráfico se debe realizar para cada uno de los modelos considerados.

Tabla 4.2.7: Isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir.

Isoterma	Ecuación	Forma lineal	Gráfico
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_f C_e^{1/n_f}$	$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n_f} \log(C_e)$	$\log(q_e)$ vs. $\log(C_e)$
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_a q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. $C_e$

La isoterma de Langmuir también puede ser expresada en términos del factor de separación  $R_L = \frac{1}{1 + K_a C_i}$ , donde  $K_a$  es la constante de Langmuir y  $C_i$  es la concentración inicial. De esta manera si el factor de separación es mayor que la unidad se considera que el proceso es desfavorable, si se encuentra entre cero y la unidad se trata de un proceso favorable y si su valor es nulo se dice que el proceso es irreversible [Srihari, 2008].

Para la obtención de los parámetros termodinámicos la principal dificultad es calcular la constante de equilibrio ya que se deben conocer exactamente los coeficientes de actividad de las especies involucradas. La constante de equilibrio de un proceso de adsorción se puede definir como  $K^0 = \frac{\gamma_{ads} C_{ads}}{\gamma_{eq} C_{eq}}$ , donde  $\gamma_{ads}$  es el coeficiente de actividad de la especie adsorbida,  $\gamma_{eq}$  es el coeficiente de actividad de la especie en equilibrio,  $C_{ads}$  es la concentración de la especie adsorbida ( $\mu\text{g/ml}$ ) y  $C_{eq}$  es la concentración de la especie en equilibrio ( $\mu\text{g/ml}$ ).

El valor de  $C_{ads}$  se calcula de la siguiente forma:

$$C_{ads} = \frac{\left[ \left( \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right) A_{H_2O} \right]}{\left[ \left( \frac{S \cdot 10^4}{N_A q_e} \right) - \left( \frac{A_{fenol}}{M_{fenol} \cdot 10^6} \right) \right]}$$

$\rho_{H_2O}$ : densidad del agua (g/ml)

$M_{H_2O}$ : peso molecular del agua (g/mol)

$M_{fenol}$ : peso molecular del fenol (g/mol)

$N_A$ : n° de Avogadro

$q_e$ : cantidad adsorbida ( $\mu\text{g/g}$ )

$S$ : superficie del adsorbente ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$A_{H_2O}$ : área del agua ( $\text{cm}^2/\text{molec.}$ )

$A_{fenol}$ : área del fenol ( $\text{cm}^2/\text{molec.}$ )

Para la realización de los cálculos se tomará el área molecular del agua como  $9,9 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$  [Fu, 1947], para el fenol en posición vertical  $21,7 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$  y en posición horizontal  $41,0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$  [Bertoncini, 2000].

Los coeficientes de actividad pueden cambiar con la fuerza iónica de la solución y con la temperatura y su cálculo es muy difícil, pero a dilución infinita su valor es cercano a la unidad por lo que es posible calcular la constante de equilibrio como [Linares, 1998]:

$$K^0 = \lim_{C_{ads} \rightarrow 0} \left( \frac{C_{ads}}{C_{eq}} \right)$$

Una vez obtenido el valor de  $K^0$  como la ordenada al origen en un gráfico de  $\ln C_{ads}/C_{eq}$  vs.  $C_{ads}$ , es posible calcular el cambio de la energía libre estándar ( $\Delta G^0$ ), de entalpía estándar ( $\Delta H^0$ ) y de entropía estándar ( $\Delta S^0$ ) mediante las siguientes ecuaciones [Niwas, 2000]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0$$

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = \frac{-\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$T$ : temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ )

$\Delta G^0$ : cambio de energía libre (J/mol)

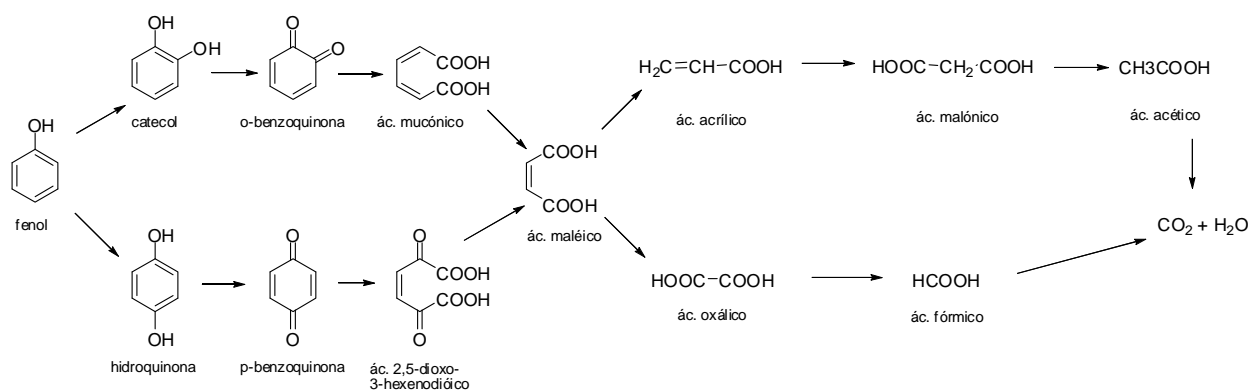
$\Delta H^0$ : cambio de entalpía (J/mol)

$\Delta S^0$ : cambio de entropía (J/Kmol)

### 4.3 Actividad Catalítica

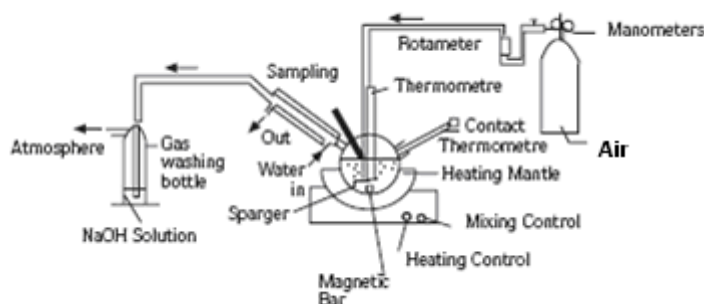
La reacción que se estudió en este trabajo fue la oxidación de fenol. El mecanismo consiste en la hidroxilación de fenol a hidroquinona y catecol como un primer paso y luego la oxidación de los dihidroxilbenzenos a benzoquinonas para dar ácidos de cadena corta, siendo estos los más refractarios a la oxidación total [Duprez, 1996]. En la Figura 4.3 a) se presenta un esquema del mecanismo propuesto en bibliografía.

Figura 4.3 a): Esquema del mecanismo de oxidación de fenol [Bhargava, 2006].



Las reacciones se realizaron a presión atmosférica, en un reactor de vidrio, contando con un refrigerante a reflujo de H<sub>2</sub>O, mezclado homogéneo y utilizando un sistema calefactor. Estas condiciones de operación resultan moderadas respecto de las enunciadas en el Capítulo 1 (Tabla 1.6). En la Figura 4.3 b) se muestra un esquema del reactor.

Figura 4.3 b): Esquema del reactor utilizado [Harmankaya, 1998].



En el reactor se colocaron 100 mg de fenol, 100 ml de H<sub>2</sub>O destilada, 200 mg de catalizador y aire como agente oxidante. Para el seguimiento de las reacciones fue necesario extraer periódicamente muestra a intervalos de tiempos crecientes y detener la reacción mediante la disminución de la temperatura. Las muestras se analizaron mediante HPLC y al no detectarse la presencia de intermediarios de reacción ni de precipitados en la campana para gases, el estudio se siguió por espectroscopia UV-VIS y el equipo se simplificó eliminando la campana antes mencionada y el tubo de aire.

Los resultados se expresaron en términos de Remoción Porcentual de fenol definida como **Remoción(%)** =  $1 - \left( \frac{C_{Fenol}}{C_{Fenol}^0} \right)$ , donde  $C_{Fenol}$  es la concentración molar de Fenol al tiempo  $t$  y  $C_{Fenol}^0$  es la concentración molar de fenol a tiempo cero, luego se define Remoción Especifica de fenol como la relación entre Remoción Porcentual y Área Especifica para cada catalizador.

## Bibliografía

- Bahdod A., El Asri S., Saoiabi A., Coradin T., Laghzizil A., *Water Research*, 43 (2009) 313-318.
- Bertoncini C., Odetti H., *Langmuir*, 16 (2000) 7457-7463.
- Bhargava S. K. , Tardio J. , Prasad J. , Fogar K. , Akolekar D. B., Grocott. S. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 1221-1258.
- Bottani E. J., Tascón J. M.D., *Adsorption by Carbons*, Elsevier Science; 1 edition, 2005.
- Conley R.T., *Infrared Spectroscopy*, Allyn and Bacon Inc., 2<sup>nd</sup> Edition, 1972.
- Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M., *Chemosphere*, 58 (2005) 1049–1070.
- Duprez D., Delanoë J., Barbier Jr. J., Isnard P., Blanchard, G., *Catal. Today*, 29 (1996) 317.
- Fu Y., Hansen R. S., Bartell F. E., *J. Phys. Chem.*, 52 (1948) 374–386.
- Girouds P., Dufour A., Fierro V., Rogaume Y., Rogaume C., Zoulalian A., Celzard A., *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 491–501.
- Goldstein J., Newbury D. E. , Joy D. C. , Lyman C. E., Echlin P. , Lifshin E. , Sawyer L., Michael J.R. , *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* , Chap. 1, Springer, 3<sup>rd</sup> Ed., 2003.
- Haghsereht F., Nouri S., Finnerty J. J., Lu G. Q., *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 10935-10943.
- Harmankaya M., Gunduz G., *Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*, 22 (1998) 9-15.
- Hsia Lin S., Shin Juang R., *Journal of Environmental Management*, 90 (2009) 1336-1349.
- Imamura, S., Doi A., Ishida S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24 (1985) 75-80.
- Jones A., Mc Nicol B. D., *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, Chap. 1, CRC Press, 1<sup>st</sup> Edition, 1986.
- Linares J., Huertas F., Caballero E., Jimenez de Cisneros C., *Clay Minerals*, 33 (1998), 475-482.
- Minter C. C., Burdy L. M. J., *Anal. Chem.*, 23 (1951), 143-147.
- Nefedov V.I., *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*, Chap. 1, CRC Press, 1988.
- Niwas R., Gupta U., Khan A.A., Varshney K.G., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 164 (2000) 115-119.
- Parida K. M., Pradhan A.C., *Journal of Hazardous Materials*, 173, 2010, 758-764.
- Pérez N., Sánchez M., Rincón G., Delgado L., *Latin American Applied Research*, 37, 2007, 157-162.
- Sands D. E., *Introduction to Crystallography*, Chap. 5, Dover Publications, 1<sup>st</sup> ed., 1994.

- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A, *Principles of Instrumental Analysis*, Chap. 12, 16, 21, Brooks Cole, 5<sup>th</sup> ed., 1997.
- Srihari V., Das A., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 71 (2008) 274-283.
- Stiles A.B., *Catalyst manufacture*, Chap. 1, CRC Press, 2<sup>nd</sup> ed., 1995.
- Webb P.A., Orr C., *Analytical methods in fine particle technology*, Chap. 3, Micromeritics Instrument Corp, 1<sup>st</sup> Edition, 1997.

---

## Capítulo 5: Resultados y discusión

---

## **5. Resultados y discusión**

En este capítulo se describen la obtención, caracterización, estudio de actividad catalítica y finalmente se propone a partir del estudio de especies adsorbidas por espectroscopia DRIFT y cálculos teóricos un probable mecanismo de adsorción de fenol sobre los catalizadores. En este sentido, este capítulo consta de cinco partes. La Parte 1 se refiere a la serie Mn-Ce (Na), la Parte 2 a la serie Mn-Ce (K), la Parte 3 a la serie Mn-Ce (Na) Cu, la Parte 4 al mecanismo de adsorción-oxidación del Fenol y la Parte 5 es la discusión.



## Parte 1: serie Mn-Ce (Na)

### 5.1.1 Obtención del catalizador por co precipitación de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en NaOH

La serie Mn-Ce (Na) fue preparada a partir de la mezcla de las soluciones acuosas de las sales metálicas en una solución de NaOH, el precipitado obtenido fue secado y posteriormente calcinado, la obtención se llevó a cabo como se detalla en el Capítulo 4. En la Tabla 5.1.1 se presentan la nomenclatura, la fracción molar ( $X_{\text{Mn}}$ ) y la fracción en peso ( $x_{\text{Mn}}$ ) de cada una de las muestras preparadas.

Tabla 5.1.1: Nomenclatura y composición para las muestras de la serie Mn-Ce (Na).

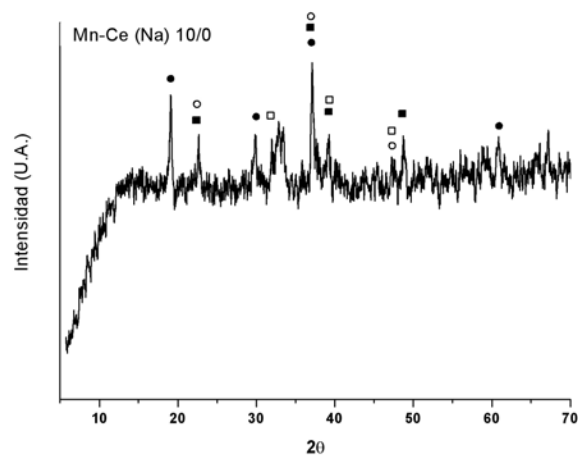
Nomenclatura	$X_{\text{Mn}}$	$x_{\text{Mn}}$
Mn-Ce (Na) 10/0	1	1
Mn-Ce (Na) 9/1	0,90	0,78
Mn-Ce (Na) 8/2	0,80	0,61
Mn-Ce (Na) 7/3	0,70	0,48
Mn-Ce (Na) 6/4	0,60	0,37
Mn-Ce (Na) 5/5	0,50	0,28
Mn-Ce (Na) 4/6	0,40	0,21
Mn-Ce (Na) 3/7	0,30	0,14
Mn-Ce (Na) 2/8	0,20	0,09
Mn-Ce (Na) 1/9	0,10	0,04
Mn-Ce (Na) 0/10	0	0

### 5.1.2 Caracterización

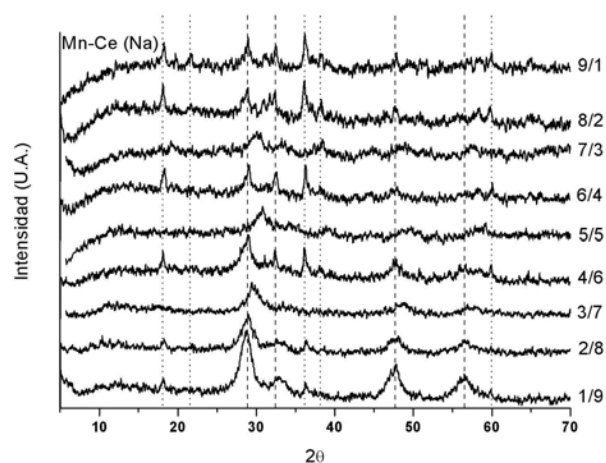
#### 5.1.2.1 Difracción de Rayos X, XRD

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización utilizada en esta tesis con el objetivo de analizar las estructuras cristalinas formadas en las muestras sólidas. La identificación de los picos correspondientes a cada una de las fases cristalinas puede ser una tarea poco sencilla debido a la presencia de más de una estructura cristalina y a la formación de soluciones sólidas. En la Figura 5.1.2.1 se presentan los espectros para serie Mn-Ce (Na).

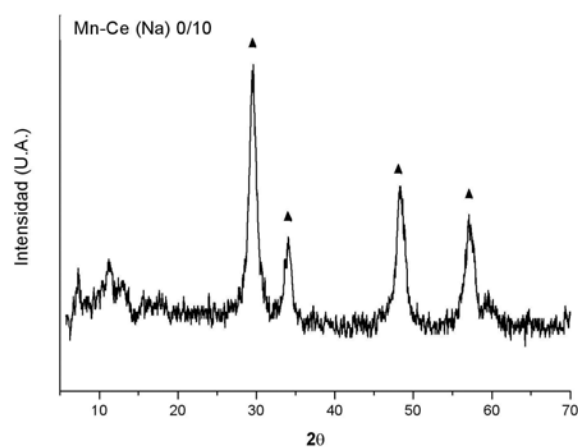
Figura 5.1.2.1: Difractogramas correspondientes a la serie Mn-Ce (Na).



a) Muestra Mn-Ce (Na) 10/0: (●)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , (■)  $\text{MnO}_2$ , (○)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , y (□)  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ .



b) Muestras Mn-Ce (Na) 9/1 a 1/9: (...)  $\text{MnO}_x$  y (---)  $\text{CeO}_2$ .



c) Muestra Mn-Ce (Na) 0/10: (▲)  $\text{CeO}_2$ .

En la Figura 5.1.2.1 a) se presenta el espectro completo para la muestra Mn-Ce (Na) 10/0, con un máximo absoluto a  $2\theta = 37^\circ$  con máximos relativos a  $19^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $48^\circ$  y  $60^\circ$  y también se observa un pico complejo alrededor de  $33^\circ$ . Mediante la asignación de picos utilizando la base de datos podemos decir que las fases presentes son  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (JCPDS # 06-0540),  $\text{MnO}_2$  (JCPDS # 39-0375),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDS # 18-0803) y  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (JCPDS # 39-1218). Respecto de este último sólido mencionado, algunos autores proponen que la fase  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  es una mezcla de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [Azzoni, 1999] o bien que su fórmula es  $(\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}})\text{O}_8$  [Gillot, 2001].

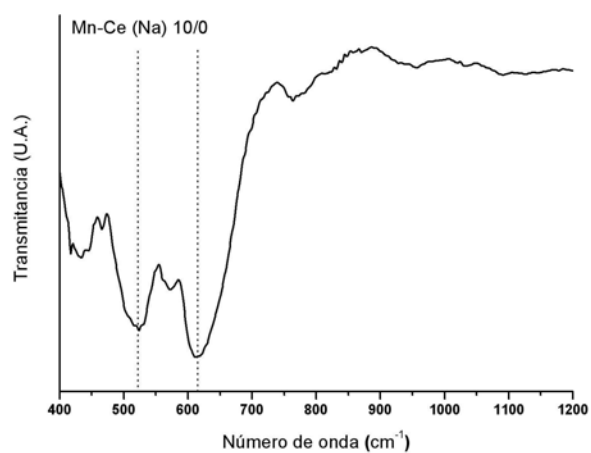
En la Figura 5.1.2.1 b) se presentan los difractogramas de las muestras de composición intermedia. En las muestras ricas en manganeso, Mn-Ce (Na) 9/1, 8/2, 6/4 y en la muestra 4/6 se detectan las mismas fases que en la muestra 10/0 además del  $\text{CeO}_2$ , la relación de áreas similar indica que se encuentran en la misma proporción y el  $\text{CeO}_2$  es la fase mayoritaria presente en las muestras ricas en Cerio, Mn-Ce (Na) 1/9 y 2/8. Estas fases también se pueden obtener a partir de la co-precipitación en medio alcalino de soluciones de  $\text{MnCl}_2$  y  $\text{CeCl}_3$  [Chen, 2001]. Las muestras 7/3, 5/5 y 3/7 presentan difractogramas similares donde los picos del  $\text{CeO}_2$  son mas intensos que los de  $\text{MnO}_x$ , lo cual puede indicar la formación de una solución sólida donde el  $\text{Mn}^{3+}$  reemplaza al  $\text{Ce}^{4+}$ , provocando una contracción de la celda unitaria y un aumento en los ángulos de difracción del  $\text{CeO}_2$  [Terribile, 1999].

En la Figura 5.1.2.1 c) se presenta el espectro completo para la muestra Mn-Ce (Na) 0/10, con un máximo absoluto a  $2\theta = 29^\circ$  y con máximos relativos a  $34^\circ$ ,  $48^\circ$  y  $56^\circ$ , los cuales se pueden asignar a la fase de  $\text{CeO}_2$  (JCPDS # 43-1002). Esta estructura también se puede obtener por calcinación directa de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $500^\circ\text{C}$  durante 8 horas o bien realizando una calcinación por etapas a 4 o  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a  $350^\circ\text{C}$  [Lin, 2002].

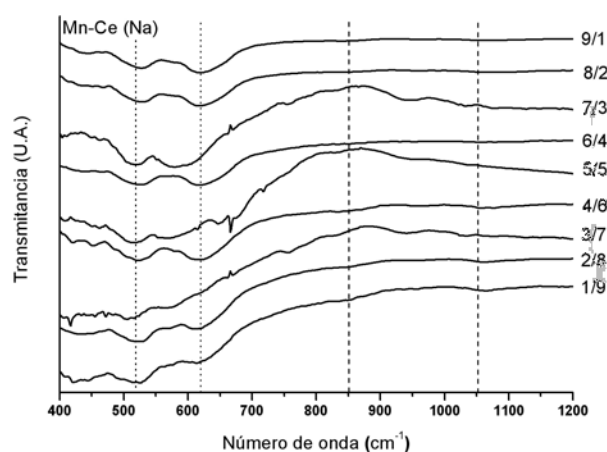
### 5.1.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo por ser sensible a las tensiones Metal-O presentes en los óxidos. En general los óxidos absorben entre  $300$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  [Gadsden, 1975] razón por la cual se analizará la región de  $450$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  donde se pueden detectar las tensiones Mn-O asociadas a los cambios en la estructura del octaedro  $\text{MnO}_6$  [Feng, 1998] y las tensiones Ce-O presentes en los óxidos de Cerio. Para el análisis de los espectros es necesario identificar en que regiones absorben las posibles especies presentes. Una de ellas es el  $\text{CO}_2$  atmosférico que presenta una banda a  $667\text{ cm}^{-1}$  y otra a  $2350\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los modos de flexión y de tensión respectivamente y la otra es el  $\text{H}_2\text{O}$  que presenta una banda a  $1595\text{ cm}^{-1}$ , otra a  $3657\text{ cm}^{-1}$  y finalmente una a  $3756\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los modos de flexión, tensión simétrica y tensión asimétrica respectivamente. A veces también se observan bandas de tensión C-H en la región  $3050$ - $2850\text{ cm}^{-1}$  asociadas a la contaminación de la muestra [Nakamoto, 2009] como también pueden presentarse bandas por la formación de carbonatos en las regiones  $1530$ - $1320\text{ cm}^{-1}$ ,  $890$ - $800\text{ cm}^{-1}$  y  $760$ - $670\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 5.1.2.2 se presentan los espectros IR para serie Mn-Ce (Na).

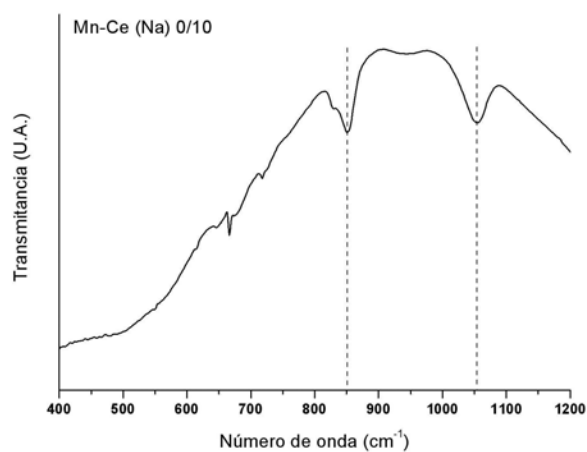
Figura 5.1.2.2: Espectros IR correspondientes a la serie Mn-Ce (Na).



a) Muestra Mn-Ce (Na) 10/0.



b) Muestras Mn-Ce (Na) 9/1 a 1/9: (...)  $\text{MnO}_x$  y (---)  $\text{CeO}_2$ .



c) Muestra Mn-Ce (Na) 0/10.

En la Figura 5.1.2.2 sólo se muestra la región de 400 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  del espectro IR, aunque el registro se llevó a cabo hasta los 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para todas las muestras en la región de 3700-3500  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de tensión OH del agua y a 1650  $\text{cm}^{-1}$  se presenta una banda de flexión OH asociada al agua estructural [Gadsden, 1975], también se observan las bandas del  $\text{CO}_2$  y las que hacen referencia a la presencia de carbonatos, finalmente también se puede decir que hay bandas asociadas a la contaminación de la muestra por hidrocarburos.

En la Figura 5.1.2.2 a) se presenta el espectro IR para la muestra Mn-Ce (Na) 10/0 y en la 5.1.2.2 b) se presentan los espectros IR para las muestras de composición intermedia. En todas las muestras se observan dos bandas intensas una a 520  $\text{cm}^{-1}$  y otra a 615  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales están asociadas a las tensiones antisimétricas de O-Mn-O [Julien, 2003] y para las muestras 7/3, 5/5 y 3/7 se observa un desplazamiento de las mismas, lo que indica una distorsión del octaedro  $\text{MnO}_6$ . En la Figura 5.1.2.2 c) se presenta el espectro IR para la muestra Mn-Ce (Na) 0/10 donde se observan las bandas correspondientes a las tensiones O-Ce-O y O-Ce-OH a 850 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente [Gadsden, 1975].

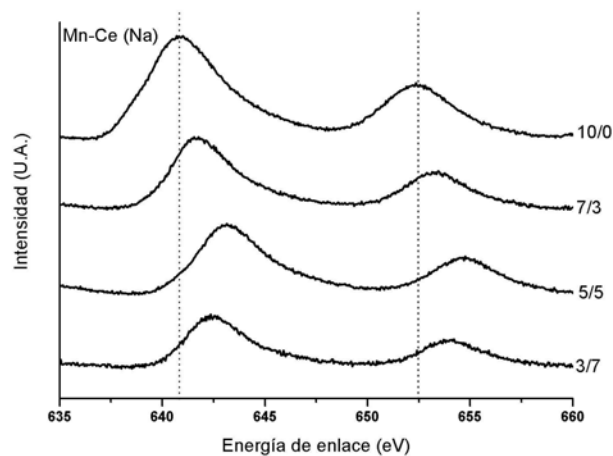
### 5.1.2.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X, XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo por permitir la determinación del estado de oxidación de Manganeso y del Cerio en regiones cercanas a la superficie de minerales y materiales sintetizados en el laboratorio. Para el análisis de los espectros es necesario hacer una corrección de las energías de enlace utilizando como referencia la energía correspondiente al pico C1s ubicado a 285 eV, en general la línea de base utilizada es la Shirley y para ajustar las curvas se utiliza el algoritmo de Gauss-Lorentz.

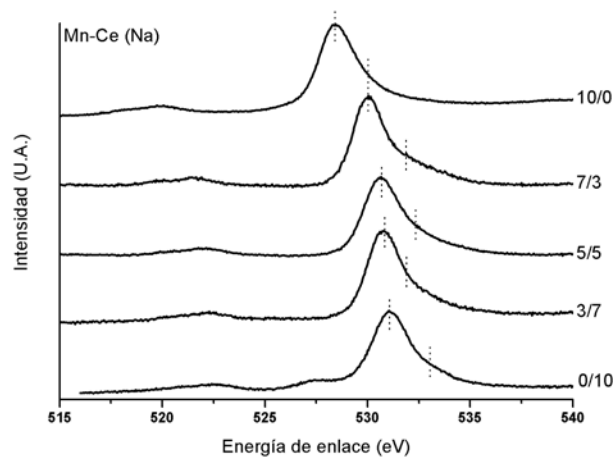
Lamentablemente la energía de enlace no es suficiente para determinar con precisión el estado químico del catión en los óxidos de Manganeso, porque la banda del Mn2p que es la mas intensa suele ser muy ancha y los corrimientos debidos a los cambios en el estado químico generalmente no se pueden medir. Este problema se agrava por el hecho de que los óxidos de manganeso son generalmente sólidos complejos que pueden contener al metal en varios estados de oxidación junto con cantidades considerables de agua. Sin embargo hay información adicional que se puede obtener de un espectro como la ubicación de los picos Mn 2p, el grado de desdoblamiento del pico Mn 3s y su satélite, y la ubicación de la línea correspondiente al O 1s [Gardner, 1991].

Una situación compleja se presenta para el estudio del óxido de Cerio, ya que se debe considerar la presencia de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$  debido a la naturaleza no estequiométrica del  $\text{CeO}_2$  y por otro lado, la emisión de un fotoelectrón 3d puede generar tres estados electrónicos finales degenerados diferentes [Kotani, 1985]. En la Figura 5.1.2.3 se presentan los espectros XPS para algunas de las muestras de la serie Mn-Ce (Na).

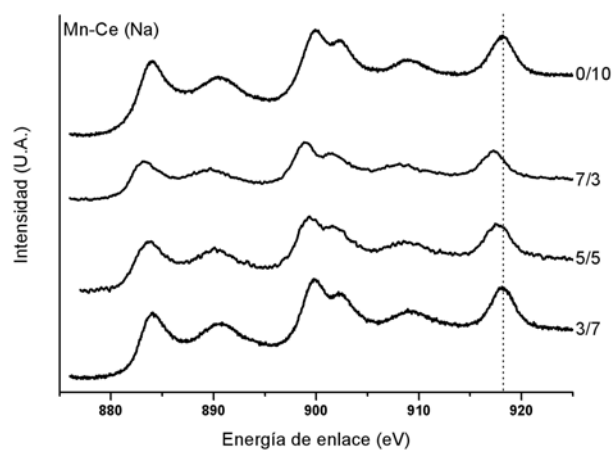
Figura 5.1.2.3: Espectros XPS correspondientes a la serie Mn-Ce (Na).



a) Región Mn 2p para las muestras Mn-Ce (Na) 10/0, 7/3, 5/5 y 3/7.



b) Región O 1s para las muestras Mn-Ce (Na) 10/0, 7/3, 5/5, 3/7, 0/10.



c) Región Ce 3d para las muestras Mn-Ce (Na) 7/3, 5/5, 3/7 y 0/10.

El estudio de los espectros completos, desde 100 eV hasta 1000 eV, revela la presencia de contaminantes atmosféricos adsorbidos en la superficie como CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos, no se observa el Na que pudo deberse al hidróxido de sodio utilizado durante la preparación del catalizador y que es atrapado en defectos de la red de Mn [Lee, 2001] porque el metal alcalino presenta señal fuera de este rango de energías y por otro lado la ausencia de nitrógeno es un indicativo de que la temperatura de calcinación ha sido la adecuada, lo cual coincide con los resultados de FTIR que no señalan la presencia de nitratos.

En la Figura 5.1.2.3 a) se presentan las regiones Mn 2p para las muestras Mn-Ce (Na) 10/0, 7/3, 5/5 y 3/7, para todas se observa en la región Mn 2p una banda ancha a alrededor de 640,7 eV asociada a la convolución de los picos correspondientes a los estados de oxidación Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup> a 641,2 eV, 641,7 eV y 642,6 eV respectivamente [Tseng, 2003]. En la Tabla 5.1.2.3 a) se muestran las energías de enlace (EE) de las bandas Mn 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> de estas muestras.

Tabla 5.1.2.3 a): Energía de enlace del Mn 2 p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> para las muestras Mn-Ce (Na).

Muestra	EE Mn 2p <sub>3/2</sub> (eV)	EE Mn 2p <sub>1/2</sub> (eV)
Mn-Ce (Na) 10/0	640,7	652,3
Mn-Ce (Na) 7/3	641,7	653,4
Mn-Ce (Na) 5/5	643,1	654,7
Mn-Ce (Na) 3/7	642,3	654,2

De la Tabla 5.1.2.3 a) se observa que al aumentar el contenido de Cerio en las muestras 10/0 a la 5/5 se observa un corrimiento de 2,4 eV hacia mayores energías de la banda 2p<sub>3/2</sub>, lo que indica una mayor interacción entre ambos componentes [Ferrandon, 1999] y en la muestra Mn-Ce (Na) 3/7 se observa un corrimiento menor al esperado, de sólo 1,7 eV, lo que se puede asociar con una disminución de la interacción Ce-Mn, ya que por DRX para esta composición sólo se observan los picos del CeO<sub>2</sub>.

En la Figura 5.1.2.3 b) se presentan las regiones O 1s para las muestras Mn-Ce (Na) 10/0, 7/3, 5/5, 3/7, 0/10, el estudio del O 1s permite diferenciar dos especies superficiales diferentes, los O<sup>2-</sup> de la red denominados O<sub>α</sub> que presentan una señal a aproximadamente 529-530 eV y los O<sub>β</sub> asociados a la presencia de grupos OH<sup>-</sup> o a defectos del óxido, alrededor de 531-532 eV [Döbber, 2004] [Tang, 2006], la cantidad porcentual de cada uno de ellos se obtiene por deconvolución del pico. En la Tabla 5.1.2.3 b) se muestran las energías de enlace (EE) de ambos tipos de oxígeno como así también su porcentaje en cada una de las muestras seleccionadas de la serie Mn-Ce (Na).

Tabla 5.1.2.3 b): Energía de Enlace del O 1s y % O para las muestras Mn-Ce (Na).

Muestra	EE O <sub>α</sub> (eV)	EE O <sub>β</sub> (eV)	O <sub>α</sub> (%)	O <sub>β</sub> (%)
<b>Mn-Ce (Na) 10/0</b>	528,5	530,1	54,7	45,3
<b>Mn-Ce (Na) 7/3</b>	530,1	531,9	69,7	31,3
<b>Mn-Ce (Na) 5/5</b>	530,7	532,3	71,3	28,7
<b>Mn-Ce (Na) 3/7</b>	530,8	531,9	58,1	41,9
<b>Mn-Ce (Na) 0/10</b>	531,1	533,1	58,5	41,5

De la Tabla 5.1.2.3 b) se observa que todas las muestras tienen una mayor proporción de O<sub>α</sub> que de O<sub>β</sub> y la muestra Mn-Ce (Na) 5/5 presenta la mayor proporción. También se ve que al aumentar el contenido de Cerio la banda asociada al O 1s se corre hacia mayores energías y el desplazamiento máximo de 2,6 eV se alcanza en la muestra Mn-Ce (Na) 0/10.

En la Figura 5.1.2.3 c) se presentan las regiones Ce 3d para las muestras Mn-Ce (Na) 7/3, 5/5, 3/7 y 0/10, se observan 3 envoltentes a 879-890 eV, 895-913 eV y 918 eV a partir de las cuales se puede distinguir la existencia de Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> [Larachi, 2002]. A partir del análisis de CeO<sub>2</sub> se establece para la especie Ce<sup>4+</sup> la siguiente asignación de componentes, u, u'', u''', v, v'', v''' ubicadas a 901,3 eV, 907,2 eV, 916,15eV, 882,7 eV, 888,6 eV y 898,3 eV respectivamente y mediante el análisis de CePO<sub>3</sub> se establece para la especie Ce<sup>3+</sup> la siguiente asignación de componentes, u<sup>0</sup>, u', v<sup>0</sup>, v' ubicadas a 899,1 eV, 903,4 eV, 880,9 eV y 885,2 eV respectivamente, y se establece que la componente u''' es característica de la especie Ce<sup>4+</sup> [Bêche, 2008]. Por lo antes mencionado, de la integración de la componente u''' en las distintas muestras se realizó el cálculo de la cantidad relativa Ce<sup>4+</sup> presente en las muestras Mn-Ce (Na) respecto de la muestra Mn-Ce (Na) 0/10. En la Tabla 5.1.2.3 c) se muestran las proporciones relativas de Ce<sup>4+</sup> en las diferentes muestras.

Tabla 5.1.2.3 c) Proporciones relativas de Ce<sup>4+</sup> en las muestras Mn-Ce (Na).

Muestra	Relación Ce <sup>4+</sup>
<b>Mn-Ce (Na) 3/7-0/10</b>	1,07
<b>Mn-Ce (Na) 5/5-0/10</b>	0,52
<b>Mn-Ce (Na) 7/3-0/10</b>	0,96

De la Tabla 5.1.2.3 c) se puede ver que en la muestra Mn-Ce (Na) 5/5 se desfavorece notablemente la formación de Ce<sup>4+</sup> en la superficie.



Para la determinación del estado de oxidación promedio del manganeso se realiza una correlación lineal entre la diferencia de energía del pico Mn 3s y su satélite con los estados de oxidación de los diferentes óxidos de Manganeso, de esta manera conocido el desdoblamiento se puede determinar el estado de oxidación promedio [Oku, 1995]. En la Tabla 5.1.2.3 d) se muestran los estados de oxidación promedio (EOP) para cada una de las muestras seleccionadas de la serie Mn-Ce (Na).

Tabla 5.1.2.3 d): Estado de oxidación promedio del Mn en las muestras Mn-Ce (Na).

Muestra	EOP
Mn-Ce (Na) 10/0	3,69
Mn-Ce (Na) 7/3	3,42
Mn-Ce (Na) 5/5	3,63
Mn-Ce (Na) 3/7	3,29

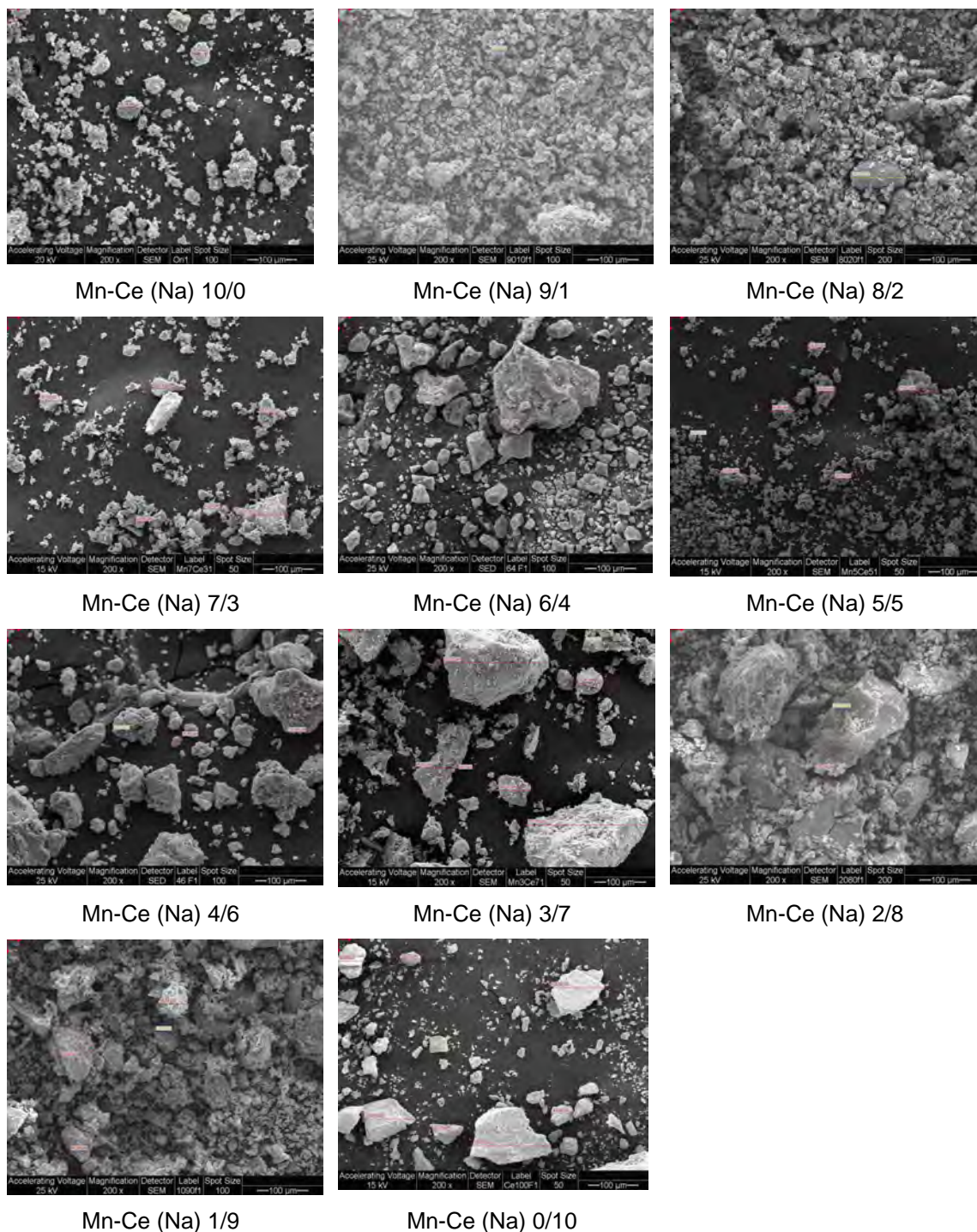
De la Tabla 5.1.2.3 d) se puede decir que el estado de oxidación para las muestras Mn-Ce (Na) 10, 7/3, 5/5 y 3/7, se encuentra entre 3 y 4, sugiriendo la presencia de una mayor proporción de  $Mn_2O_3$  y  $MnO_2$ .

#### 5.1.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido, SEM

Mediante las fotografías obtenidas con el microscopio electrónico es posible obtener información respecto de la morfología de los catalizadores másicos y la composición de los mismos puede estimarse por análisis EDS. A magnificaciones superiores de 35000x es posible distinguir con claridad  $MnO_2$  amorfo, de Criptomelano y Birnessita. El óxido amorfo consiste en una estructura varillas o agujas, el criptomelano presenta una estructura tipo flor formada por pequeñas esferas y la Birnessita consiste en una estructura tipo cluster de plaquetas [Štengl, 2012]. Al obtener mezclas de varias fases este tipo de identificación resulta muy difícil.

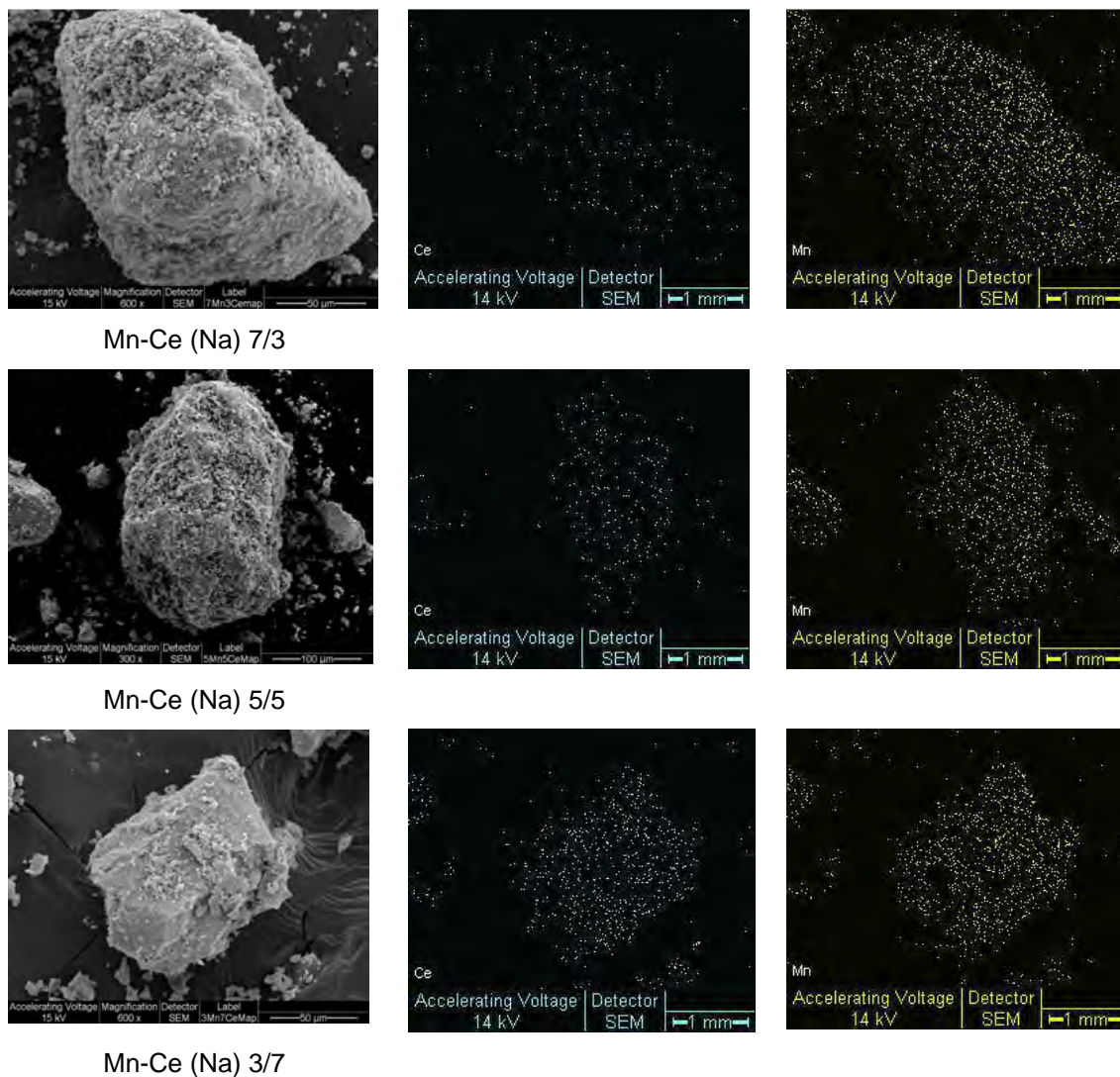
En este trabajo para todas las muestras se tomaron microfotografías a diferentes magnificaciones. Para realizar las medidas de tamaño de partícula se utilizó una magnificación de 200x, para la realización de los mapeos se trabajó con una magnificación de 600x, también se obtuvieron las correspondientes microfotografías a una magnificación de 3000x y a partir de esta magnificación se dejó de obtener imágenes debido a la carga de la muestra. En la Figura 5.1.2.4 a) se presentan las microfotografías a una magnificación de 200x para todas las muestras de la serie Mn-Ce (Na), en la Figura 5.1.2.4 b) se muestran los mapeos a una magnificación de 600x para las muestras Mn-Ce (Na) 7/3, 5/5 y 3/7 y en la Figura 5.1.2.4 c) se presentan las microfotografías a una magnificación de 3000x para las muestras de la serie Mn-Ce (Na). En la Tabla 5.1.2.4 se muestran los datos correspondientes a la cuantificación EDS de las muestras de esta serie.

Figura 5.1.2.4 a): Microfotografías a 200x para las muestras de la serie Mn-Ce (Na).



En la Figura 5.1.2.4 a) se presentan las microfotografías a una magnificación de 200x donde se observa que la morfología de los catalizadores Mn-Ce (Na) consiste en aglomerados que aumentan su tamaño con el contenido de Cerio presentando superficies rugosas, compuestas de pequeñas protuberancias de forma irregular. El tamaño de las partículas es de alrededor de 43  $\mu\text{m}$ , alcanzando un tamaño máximo de 200  $\mu\text{m}$  para las muestras Mn-Ce (Na) 6/4, 3/7 y 2/8.

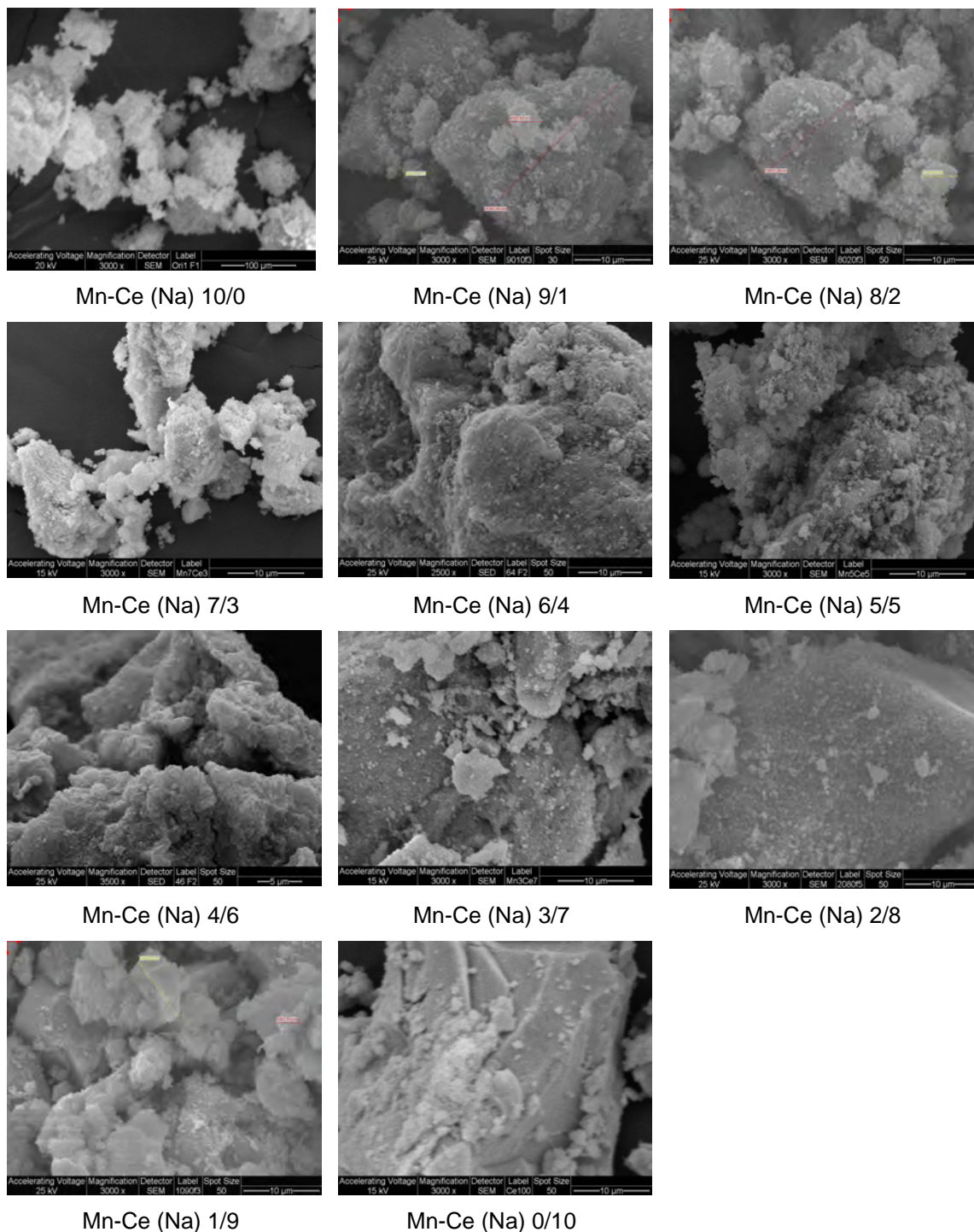
Figura 5.1.2.4 b) Microfotografías a 600x y mapeos de las muestras Mn-Ce (Na).



En la Figura 5.1.2.4 b) se presentan los mapeos para las muestras Mn-Ce (Na) 7/3, 5/5 y 3/7, donde se observa una distribución homogénea de la carga catiónica y que el Manganese se presenta en la superficie mientras que el Cerio se encuentra en el interior de la red, ya que al disminuir la proporción de Manganese en el sólido el mapeo de este elemento se mantiene similar en las 3 muestras analizadas.



Figura 5.1.2.4 c): Microfotografías a 3000x para las muestras de la serie Mn-Ce (Na).



En la Figura 5.1.2.4 c) se presentan las microfotografías a una magnificación de 3000x donde puede verse que la morfología globular de los catalizadores Mn-Ce (Na) ricos en manganeso se va perdiendo al incrementar el contenido de Cerio.

Tabla 5.1.2.4: Composiciones EDS para las muestras Mn-Ce (Na).

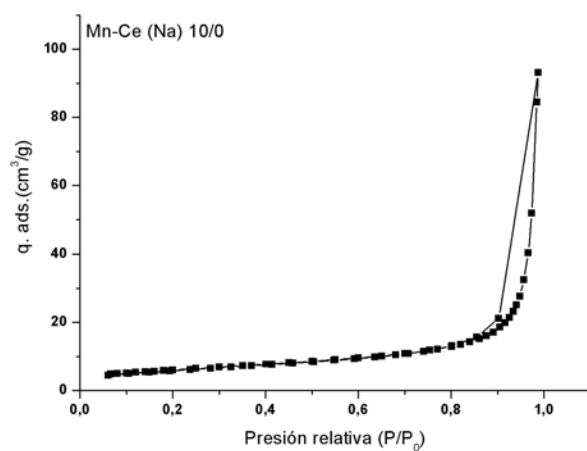
Nomenclatura	Wt% EDS	
	Mn	Ce
<b>Mn-Ce (Na) 10/0</b>	-----	-----
<b>Mn-Ce (Na) 9/1</b>	88,38	11,62
<b>Mn-Ce (Na) 8/2</b>	87,00	13,00
<b>Mn-Ce (Na) 7/3</b>	64,76	35,24
<b>Mn-Ce (Na) 6/4</b>	67,58	32,42
<b>Mn-Ce (Na) 5/5</b>	47,3	52,7
<b>Mn-Ce (Na) 4/6</b>	39,80	60,20
<b>Mn-Ce (Na) 3/7</b>	34,44	65,56
<b>Mn-Ce (Na) 2/8</b>	44,04	55,96
<b>Mn-Ce (Na) 1/9</b>	33,17	66,83
<b>Mn-Ce (Na) 0/10</b>	-----	-----

De la Tabla 5.1.2.4 se observa que en las muestras con mayor contenido de Manganeso, la relación porcentual en peso se relaciona con las diferentes composiciones químicas preparadas.

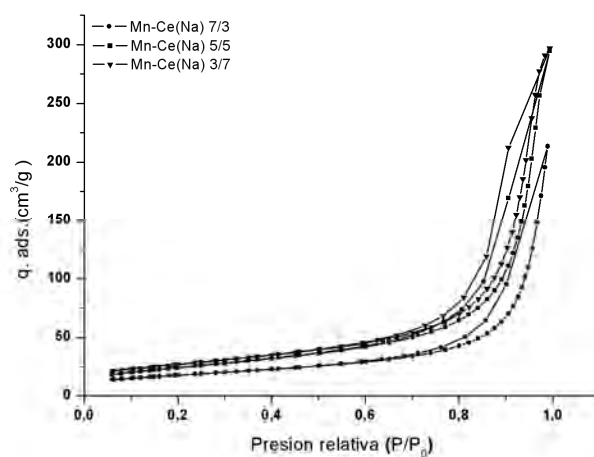
#### 5.1.2.5 Sortometría, BET

La sortometría permite evaluar el volumen de poro, la superficie específica y el tamaño de poro del sólido estudiado y a partir de la forma de las isothermas es posible obtener conclusiones respecto a la forma de los poros presentes en el mismo. En la Figura 5.1.2.5 se presentan las isothermas de adsorción N<sub>2</sub> para las muestras Mn-Ce (Na) 10/0, 7/3, 5/5, 3/7 y 0/10 y en la Tabla 5.1.2.5 se muestran los valores de volumen, superficie específica y tamaño de poro para las muestras de la serie Mn-Ce (Na).

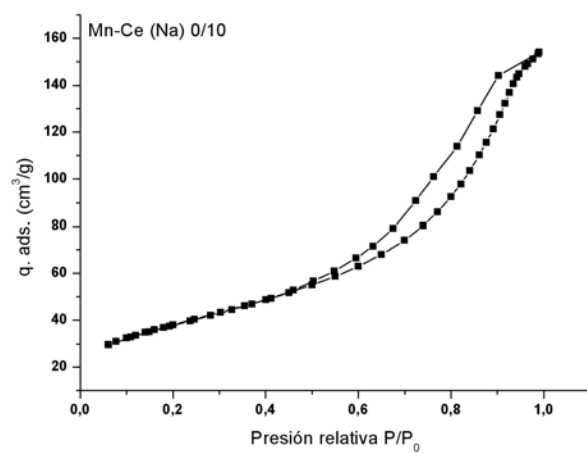
Figura 5.1.2.5: Isotermas de adsorción de  $N_2$  para la serie Mn-Ce (Na).



a) Muestra Mn-Ce (Na) 10/0.



b) Muestra Mn-Ce (Na) 3/7, 5/5 y 7/3.



c) Muestra Mn-Ce (Na) 0/10.

En la Figura 5.1.2.5 se presentan algunas de las isotermas de la serie Mn-Ce (Na) y se observa que las mismas corresponden en la clasificación de Brunauer a la Tipo 4. Por otra parte la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> correspondiente a la muestra Mn-Ce (Na) 3/7 es la más parecida a la de la muestra Mn-Ce (Na) 0/10.

La IUPAC reconoce tres tipos de poros según su tamaño, los macroporos cuyo diámetro es mayor a 50 nm, los mesoporos cuyo diámetro se encuentra entre 2 a 50 nm y los microporos con un diámetro menor a 2 nm [<http://goldbook.iupac.org/M03906.html>].

Tabla 5.1.2.5: Volumen, superficie específica y tamaño de poro para la serie Mn-Ce (Na).

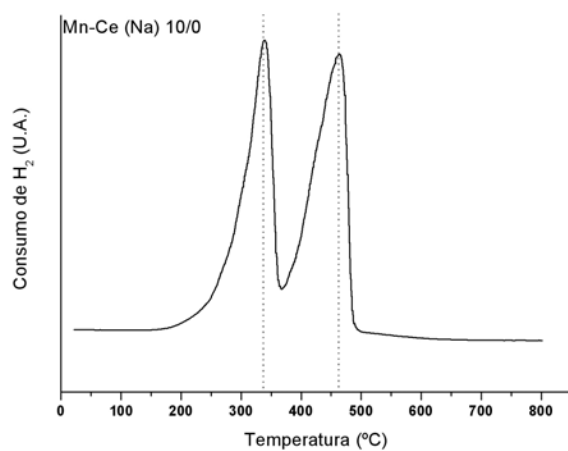
Muestra	Vol. Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Sup. Esp. (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro(Å)
Mn-Ce (Na) 10/0	0,145	22	148
Mn-Ce (Na) 9/1	0,262	42	230
Mn-Ce (Na) 8/2	0,279	52	206
Mn-Ce (Na) 7/3	0,331	63	167
Mn-Ce (Na) 6/4	0,325	72	170
Mn-Ce (Na) 5/5	0,456	87	182
Mn-Ce (Na) 4/6	0,358	112	128
Mn-Ce (Na) 3/7	0,460	96	179
Mn-Ce (Na) 2/8	0,327	134	97
Mn-Ce (Na) 1/9	0,256	144	72
Mn-Ce (Na) 0/10	0,241	137	68

De la Tabla 5.1.2.5 y según la convención IUPAC, esta serie de catalizadores presenta una estructura mesoporosa. Los resultados señalan que el volumen de poro presenta un máximo para las relaciones Mn-Ce 5/5 y Mn-Ce 3/7, la superficie específica aumenta con el contenido de Cerio, alcanzando un mínimo para la relación Mn-Ce 3/7 y el tamaño de poro disminuye entre las relaciones Mn-Ce 9/1 y Mn-Ce 4/6. Estos resultados también se presentan si los sólidos se obtienen por co-precipitación de cloruros [Chen, 2001] o por el método glicotermal a partir de Ce(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 4H<sub>2</sub>O y Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O [Hong, 2011].

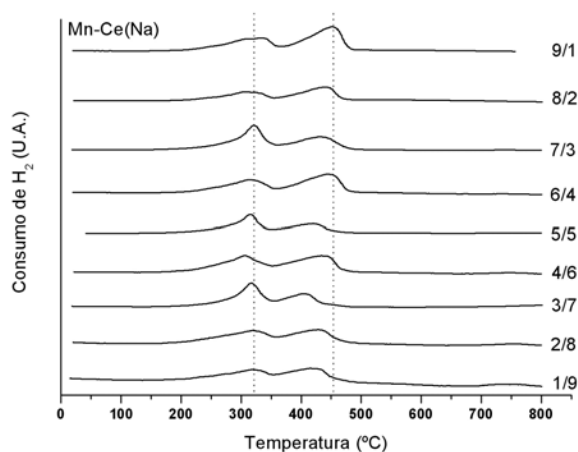
#### 5.1.2.6 Reducción a temperatura programada, TPR

Mediante la reducción a temperatura programada en definitiva se pueden determinar los estados de oxidación de las muestras. En la Figura 5.1.2.6 se presentan los perfiles de reducción para la serie Mn-Ce (Na) y en la Tabla 5.1.2.6 se muestran las temperaturas de reducción para cada una de las muestras de esta serie. Se destaca que la intensidad del perfil de reducción para la muestra Mn-Ce (Na) 0/10 es mucho menor que la de las otras muestras, por lo que se ha amplificado la escala en ese caso.

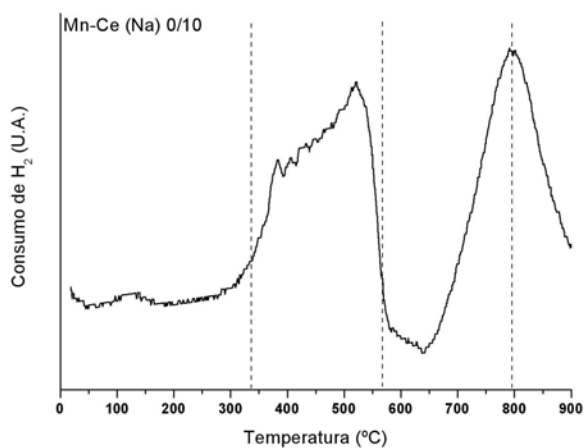
Figura 5.1.2.6: Perfiles de reducción para la serie Mn-Ce (Na).



a) Muestra Mn-Ce (Na) 10/0.



b) Muestra Mn-Ce (Na) 9/1 a 1/9



c) Muestra Mn-Ce (Na) 0/10.



En la Figura 5.1.2.6 a) se presenta el perfil de reducción para la muestra Mn-Ce (Na) 10/0, donde se observan dos picos de reducción, uno a 338 °C y otro a 464 °C aproximadamente que pueden asignarse a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y mediante la integración de los mismos se llega a la conclusión de que ambas áreas son iguales, lo que sugiere que se trata de una mezcla de MnOx.

En la Figura 5.1.2.6 b) se presentan los perfiles de reducción de las muestras de composición intermedia. Se observa que al aumentar el contenido de Cerio los picos se desplazan sistemáticamente a temperaturas mas bajas, lo que indica una mayor movilidad del Oxígeno asociada a una mejora en las propiedades redox del sistema [Chen, 2001]. Las áreas de los dos picos se mantienen en valores similares para todas las muestras y los sólidos Mn-Ce (Na) 7/3, 5/5 y 3/7 presentan los picos de reducción a temperaturas similares, alrededor de 318 °C y 418 °C.

En la Figura 5.1.2.6 c) se presenta el perfil de reducción para la muestra Mn-Ce (Na) 0/10 en la cual se observa un pico de reducción entre 338 y 568 °C de muy baja intensidad y otro a 794 °C. Este pico de reducción de baja intensidad se presenta también cuando el  $\text{CeO}_2$  se obtiene por descomposición térmica de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  [Luo, 1997]. El primer pico está asociado a la reducción de la superficie y el otro a la reducción del bulk [O'Connell, 2000].

Tabla 5.1.2.6: Temperatura de reducción para las muestras de la serie Mn-Ce (Na).

Muestra	Temp. de reducción (°C)
Mn-Ce (Na) 10/0	338 464
Mn-Ce (Na) 9/1	331 451
Mn-Ce (Na) 8/2	308 438
Mn-Ce (Na) 7/3	322 430
Mn-Ce (Na) 6/4	311 444
Mn-Ce (Na) 5/5	314 419
Mn-Ce (Na) 4/6	306 433
Mn-Ce (Na) 3/7	317 405
Mn-Ce (Na) 2/8	318 427
Mn-Ce (Na) 1/9	317 414
Mn-Ce (Na) 0/10	338-568 794

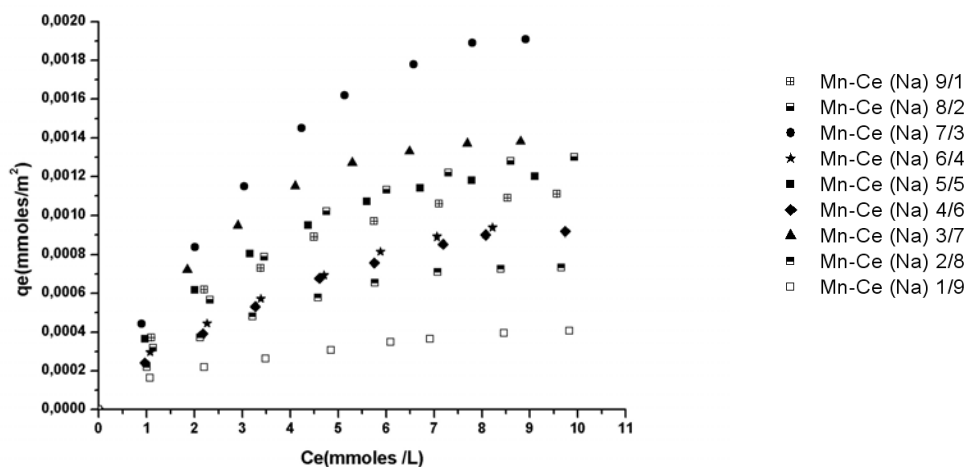
De la Tabla 5.1.2.6 se observa que las muestras Mn-Ce (Na) presentan un mayor corrimiento hacia menores temperaturas en el siguiente orden: 4/6, 8/2, 6/4, 5/5, 3/7, 1/9, 2/8, 7/3 y 9/1.

#### 5.1.2.7 Adsorción de Fenol

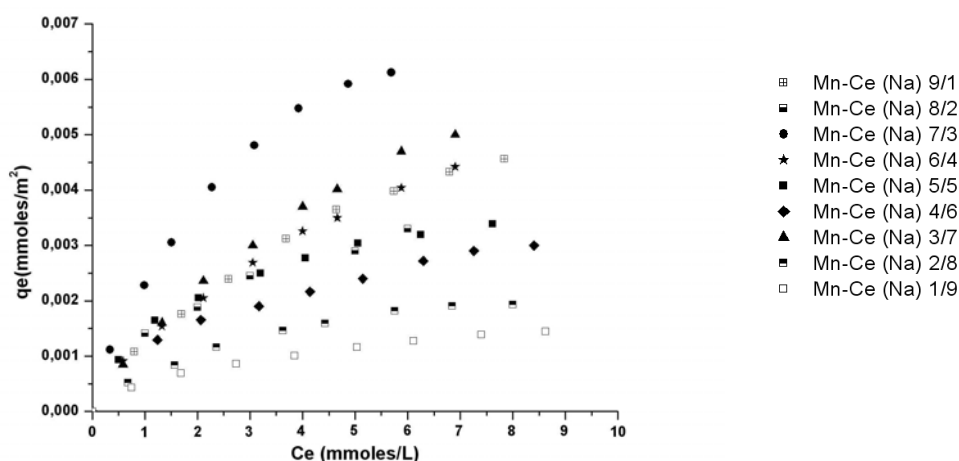
A partir de los experimentos de adsorción de Fenol se puede establecer a que modelo (Langmuir o Freundlich) se ajusta este sistema. Para comparar las muestras se definirá la cantidad adsorbida  $q_e$  como mmoles de soluto adsorbido/  $m^2$  de adsorbente. Los experimentos se realizaron como se comentó en el Capítulo 4, a 25 °C y 50 °C por duplicado observándose a ambas temperaturas que las muestras Mn-Ce (Na) 10/0 y Mn-Ce (Na) 0/10 adsorben dentro del rango de error del experimento, por lo que los datos correspondientes a ambas isothermas se excluyeron en este análisis.

En la Figura 5.1.2.7 a) y b) se presentan las isothermas de adsorción de Fenol para la serie Mn-Ce (Na) a 25 °C y 50 °C respectivamente, en las Tablas 5.1.2.7 a) y b) se muestran los valores de las constantes calculadas para cada uno de los modelos como así también los factores de correlación lineal para ambas temperaturas. Finalmente en las Tablas 5.1.2.7 c) y d) se muestran los valores de las constantes termodinámicas considerando la adsorción de Fenol en modo horizontal ( $K^0_h$ ) y en modo vertical ( $K^0_v$ ), como así también los valores de  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  para cada una de las muestras a ambas temperaturas. La metodología empleada para la realización de las cuentas está indicada en el Capítulo 4.

Figura 5.1.2.7: Isotermas de adsorción de fenol para la serie Mn-Ce (Na).



a) serie Mn-Ce (Na) a 25°C



b) serie Mn-Ce (Na) a 50°C

En la Figura 5.1.2.7 a) se presentan las isotermas de adsorción a 25°C para las muestras correspondientes a la serie Mn-Ce (Na) donde se observa que la muestra Mn-Ce (Na) 7/3 es la que presenta mayor capacidad adsorbente, seguida por la muestra Mn-Ce (Na) 3/7 y las muestras Mn-Ce (Na) 8/2, 5/5 y 9/1.

En la Figura 5.1.2.7 b) se presentan las isotermas de adsorción a 50°C para las muestras correspondientes a la serie Mn-Ce (Na) donde se observa que nuevamente la muestra Mn-Ce (Na) 7/3 presenta la mayor capacidad adsorbente seguida por la muestra Mn-Ce (Na) 3/7 y para las dos temperaturas las muestras menos activas son las Mn-Ce (Na) 2/8 y 1/9. Se destaca que a ambas temperaturas las fases MnO<sub>x</sub> y CeO<sub>2</sub> por separado, no adsorben apreciablemente y que si lo hacen las mezclas de las mismas.

Tabla 5.1.2.7 a): Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (Na) a 25°C.

Muestra	Ka (L/mmol)	qm (mmol/m <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n <sub>F</sub>	r <sup>2</sup>
Mn-Ce (Na) 9/1	0,298	1,52*10 <sup>-3</sup>	0,998	3,87*10 <sup>-4</sup>	1,9	0,988
Mn-Ce (Na) 8/2	0,154	2,25*10 <sup>-3</sup>	0,986	3,21*10 <sup>-4</sup>	1,5	0,985
Mn-Ce (Na) 7/3	0,287	2,69*10 <sup>-3</sup>	0,998	5,73*10 <sup>-4</sup>	1,6	0,996
Mn-Ce (Na) 6/4	0,155	1,68*10 <sup>-3</sup>	0,997	2,81*10 <sup>-4</sup>	1,7	0,999
Mn-Ce (Na) 5/5	0,270	1,76*10 <sup>-3</sup>	0,999	4,07*10 <sup>-4</sup>	1,9	0,98
Mn-Ce (Na) 4/6	0,137	1,72*10 <sup>-3</sup>	0,999	2,52*10 <sup>-4</sup>	1,6	0,995
Mn-Ce (Na) 3/7	0,382	1,83*10 <sup>-3</sup>	0,996	5,94*10 <sup>-4</sup>	2,4	0,972
Mn-Ce (Na) 2/8	0,267	1,05*10 <sup>-3</sup>	0,997	2,40*10 <sup>-4</sup>	1,9	0,86
Mn-Ce (Na) 1/9	0,263	5,64*10 <sup>-4</sup>	0,997	1,56*10 <sup>-4</sup>	2,3	0,999

Tabla 5.1.2.7 b): Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (Na) a 50°C.

Muestra	Ka (L/mmol)	qm (mmol/m <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n <sub>F</sub>	r <sup>2</sup>
Mn-Ce (Na) 9/1	0,202	7,58*10 <sup>-3</sup>	0,995	1,27*10 <sup>-3</sup>	1,5	0,997
Mn-Ce (Na) 8/2	0,283	5,38*10 <sup>-3</sup>	0,995	1,30*10 <sup>-3</sup>	1,8	0,996
Mn-Ce (Na) 7/3	0,311	9,75*10 <sup>-3</sup>	0,998	2,30*10 <sup>-3</sup>	1,6	0,996
Mn-Ce (Na) 6/4	0,163	8,25*10 <sup>-3</sup>	0,994	1,29*10 <sup>-3</sup>	1,5	0,999
Mn-Ce (Na) 5/5	0,513	4,19*10 <sup>-3</sup>	0,998	1,56*10 <sup>-3</sup>	2,5	0,997
Mn-Ce (Na) 4/6	0,258	4,36*10 <sup>-3</sup>	0,991	1,17*10 <sup>-3</sup>	2,2	0,997
Mn-Ce (Na) 3/7	0,154	9,68*10 <sup>-3</sup>	0,994	1,31*10 <sup>-3</sup>	1,3	0,998
Mn-Ce (Na) 2/8	0,345	2,67*10 <sup>-3</sup>	0,998	6,68*10 <sup>-4</sup>	1,7	0,996
Mn-Ce (Na) 1/9	0,328	1,92*10 <sup>-3</sup>	0,994	5,18*10 <sup>-4</sup>	2,0	0,998

De las Tablas 5.1.2.7 a) y b) se observa que para todas las muestras a ambas temperaturas el factor de separación indica que el proceso es favorable.

Del análisis de las constantes de adsorción para ambas temperaturas, ya sea para el modelo de Langmuir como el de Freundlich, se observa un aumento de las mismas al pasar de 25 °C a 50 °C; y si se comparan los valores de las mismas a 25 °C respecto a un adsorbente por excelencia como es el carbón activado, obtenido a partir de diferentes materias primas como corcho (Ka = 3500 L/mmol), PET reciclado (Ka= 500 L/mmol) o rayón de viscosa (Ka= 800 L/mmol) se ve que los valores son muy bajos [Cansado, 2012].

Los resultados de los experimentos de adsorción muestran que la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura, este fenómeno también es reportado cuando el adsorbente es grafeno [Li, 2012].

Tabla 5.1.2.7 c): Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (Na) a 25 °C.

Muestra	$K^0 h(25^{\circ}\text{C})$	$K^0 v(25^{\circ}\text{C})$	$\Delta G^0$ (KJ/mol)	$\Delta H^0$ (KJ/mol)	$\Delta S^0$ (KJ/°K mol)
Mn-Ce (Na) 9/1	7,37	7,42	-4,95	5,19	0,0341
Mn-Ce (Na) 8/2	6,99	7,00	-4,82	5,99	0,0363
Mn-Ce (Na) 7/3	7,88	7,95	-5,11	7,11	0,0410
Mn-Ce (Na) 6/4	7,13	7,17	-4,86	6,11	0,0368
Mn-Ce (Na) 5/5	7,42	7,46	-4,96	6,14	0,0373
Mn-Ce (Na) 4/6	6,63	6,64	-4,57	9,38	0,0468
Mn-Ce (Na) 3/7	7,62	7,69	-5,03	4,02	0,0304
Mn-Ce (Na) 2/8	6,86	6,89	-4,77	5,00	0,0328
Mn-Ce (Na) 1/9	7,09	7,12	-4,85	3,94	0,0295

Tabla 5.1.2.7 d): Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (Na) a 50 °C

Muestra	$K^0 h(50^{\circ}\text{C})$	$K^0 v(50^{\circ}\text{C})$	$\Delta G^0$ (KJ/mol)	$\Delta H^0$ (KJ/mol)	$\Delta S^0$ (KJ/°K mol)
Mn-Ce (Na) 9/1	8,67	8,50	-5,78	5,19	0,03399
Mn-Ce (Na) 8/2	8,43	8,30	-5,72	5,99	0,03626
Mn-Ce (Na) 7/3	9,84	9,26	-6,14	7,11	0,04101
Mn-Ce (Na) 6/4	8,63	8,40	-5,78	6,11	0,03681
Mn-Ce (Na) 5/5	8,99	9,10	-5,89	6,14	0,03725
Mn-Ce (Na) 4/6	8,89	9,10	-5,86	9,38	0,0472
Mn-Ce (Na) 3/7	8,64	8,48	-5,79	4,02	0,03037
Mn-Ce (Na) 2/8	8,02	8,30	-5,59	5,00	0,03278
Mn-Ce (Na) 1/9	8,02	8,09	-5,59	3,94	0,02952

De las Tablas 5.1.2.7c) y d) se ve que los valores de las constantes considerando la adsorción de Fenol en modo horizontal y vertical difieren en menos de 1%, por lo cual, para la realización de los cálculos de  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  se tomó el valor de  $K^0 h$ . A ambas temperaturas las constantes de equilibrio de adsorción no varían más del 4% entre muestra y muestra.

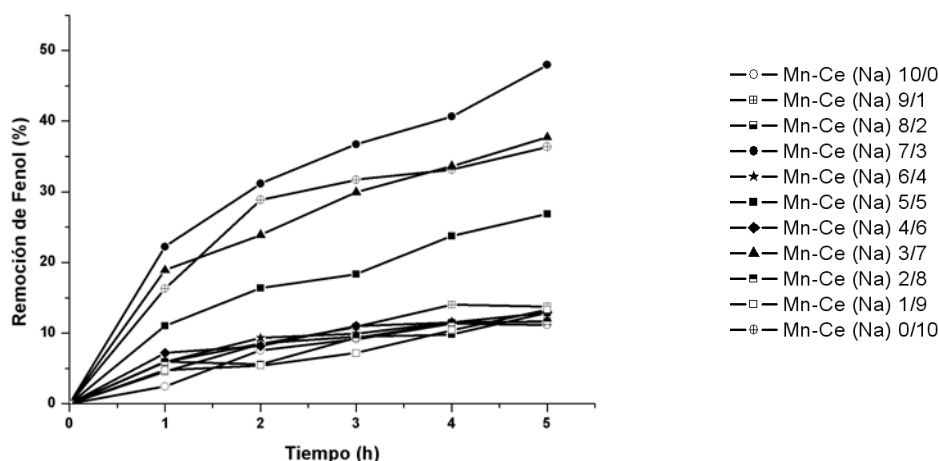
Los valores negativos del cambio de energía libre a ambas temperaturas indican que el proceso es espontáneo, un valor más negativo resulta en una capacidad de adsorción mayor. El valor positivo del cambio de entalpía indica que la interacción entre el fenol adsorbido y la superficie es un proceso endotérmico y el valor positivo del cambio de entropía sugiere un aumento de aleatoriedad en la interfase adsorbente – solución durante este proceso [Nuhoglu, 2009] [Li, 2012].

### 5.1.3 Actividad Catalítica

Como ya se comentó en el Capítulo 4 en este trabajo se utilizó un reactor de vidrio con agitación magnética y control de temperatura operando en modo batch. Las técnicas analíticas utilizadas para cuantificar el Fenol y sus intermediarios fueron HPLC y espectroscopia UV-Vis. Mediante la técnica de HPLC sólo se detectó el Fenol, en ningún caso se evidenció la presencia de alguno de los intermediarios de la oxidación de este contaminante, a partir de este hecho las reacciones se realizaron por duplicado a 100 °C, presión atmosférica y se analizaron mediante espectroscopía UV-VIS a la longitud de onda correspondiente al segundo máximo de absorción del Fenol, ubicado a 270nm.

En la Figura 5.1.3 a) se presenta el gráfico de remoción porcentual en función del tiempo para las muestras de la serie Mn-Ce (Na) y en la Tabla 5.1.3 se muestran las conversiones específicas para cada una de las muestras de la serie Mn-Ce (Na) luego de 5 horas de reacción.

Figura 5.1.3 a): Remoción porcentual de fenol a 100 °C para la serie Mn-Ce (Na).



De la Figura 5.1.3 a) se observa que el sólido más activo es el correspondiente a la muestra Mn-Ce (Na) 7/3, al igual que en las experiencias de adsorción, ya sea a 25 °C como a 50 °C, seguido por las muestras 3/7, 0/10 y 5/5, las otras muestras presentan una actividad de alrededor del 10 %.

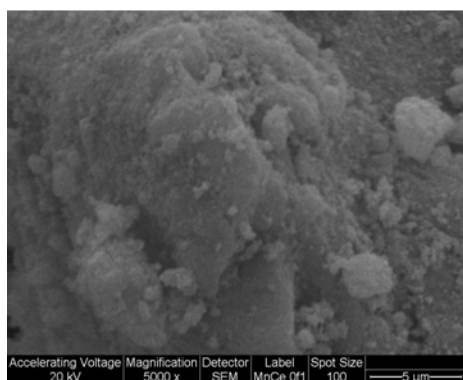
Tabla 5.1.3: Remociones específicas a las 5 hs. de reacción para la serie Mn-Ce (Na).

Muestra	Remoc. Espec.
Mn-Ce (Na) 10/0	0,52
Mn-Ce (Na) 9/1	0,33
Mn-Ce (Na) 8/2	0,25
Mn-Ce (Na) 7/3	0,76
Mn-Ce (Na) 6/4	0,16
Mn-Ce (Na) 5/5	0,31
Mn-Ce (Na) 4/6	0,11
Mn-Ce (Na) 3/7	0,39
Mn-Ce (Na) 2/8	0,09
Mn-Ce (Na) 1/9	0,09
Mn-Ce (Na) 0/10	0,27

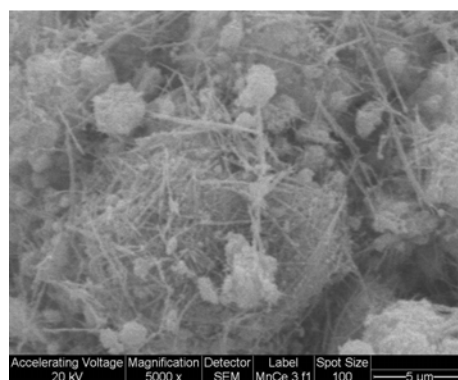
De la Tabla 5.1.3 se observa el siguiente orden de remoción específica para la Mn-Ce (Na): 7/3, 10/0, 3/7, 9/1, 5/5, 0/10 y 8/2.

Luego de realizar las reacciones, la muestra Mn-Ce 5/5 (Na) se analizó por SEM a magnificaciones de 5000x y al comparar las fotos de la muestra antes y después de la reacción se observaron cambios morfológicos. En la Figura 5.1.3 b) se presentan las microfotografías a 5000x de la muestra Mn-Ce (Na) 5/5 antes y después de 5 horas de reacción.

Figura 5.1.3 b): Microfotografías a 5000x de la muestra Mn-Ce (Na) 5/5 fresca y usada.



a) Mn-Ce (Na) 5/5 antes de la reacción.



b) Mn-Ce (Na) 5/5 después de la reacción.

De la Figura 5.1.3 b) se observa claramente que a este aumento en el sólido usado aparecen estructuras de tipo aguja o filamentos que tienen diferentes longitudes, los cuales han sido reportados como  $\text{MnOOH}$  y/o  $\text{MnO}_2$  [Silva, 2004] [Lopes, 2007] y mediante el análisis EDS de la muestra usada, se ve que hay un 11,2% p/p de Carbón en su superficie.

## Parte 2: serie Mn-Ce (K)

### 5.2.1 Obtención del catalizador por co precipitación de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en KOH

La serie Mn-Ce (K) fue preparada a partir de la mezcla de las soluciones acuosas de las sales metálicas en una solución de KOH, el precipitado obtenido fue secado y posteriormente calcinado, la obtención se llevó a cabo como se detalla en el Capítulo 4. En la Tabla 5.2.1 se presentan la nomenclatura, la fracción molar ( $X_{\text{Mn}}$ ) y la fracción en peso ( $x_{\text{Mn}}$ ) de cada una de las muestras preparadas.

Tabla 5.2.1: Nomenclatura y composición para las muestras de la serie Mn-Ce (K).

Nomenclatura	$X_{\text{Mn}}$	$x_{\text{Mn}}$
Mn-Ce (K) 10/0	1	1
Mn-Ce (K) 7/3	0,70	0,48
Mn-Ce (K) 5/5	0,50	0,28
Mn-Ce (K) 3/7	0,30	0,14
Mn-Ce (K) 0/10	0	0

### 5.2.2 Caracterización

#### 5.2.2.1 Difracción de Rayos X, XRD

En la Figura 5.2.2.1 a) se presenta el espectro completo para la muestra Mn-Ce (K) 10/0, con un máximo absoluto a  $2\theta=36^\circ$  y con máximos relativos a  $18^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $65^\circ$ . Mediante la asignación de picos utilizando la base de datos podemos decir que las fases presentes son  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (JCPDS # 06-0540),  $\text{MnO}_2$  (JCPDS # 39-0375),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDS # 18-0803),  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (JCPDS # 39-1218) y Criptomelano  $\text{K}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12}$  (JCPDS # 34-0168). A excepción del criptomelano, las fases son las mismas que para la serie co-precipitada con NaOH.

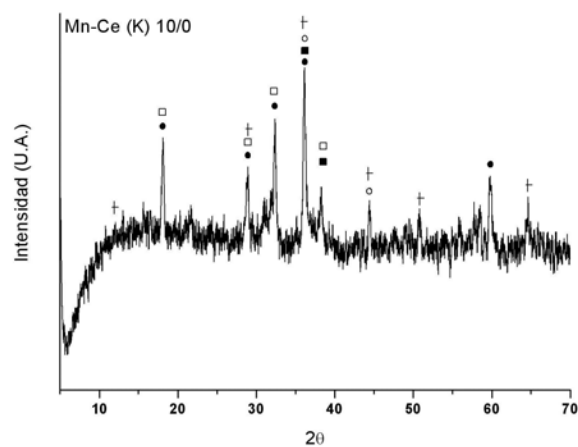
En la Figura 5.2.2.1 b) se muestran las composiciones intermedias. Se observa que al aumentar el contenido de Cerio se hacen más notorios los picos de difracción característicos del  $\text{CeO}_2$ , mientras que los asociados a las fases  $\text{MnO}_x$  se mantienen para todas las composiciones.

En la Figura 5.2.2.1 c) se presenta el espectro completo para la muestra Mn-Ce (K) 0/10, con un máximo absoluto a  $2\theta=29^\circ$  y con máximos relativos a  $34^\circ$ ,  $48^\circ$  y  $56^\circ$  y los picos corresponden al  $\text{CeO}_2$  (JCPDS # 43-1002). La misma fase es obtenida utilizando NaOH como agente co-precipitante.

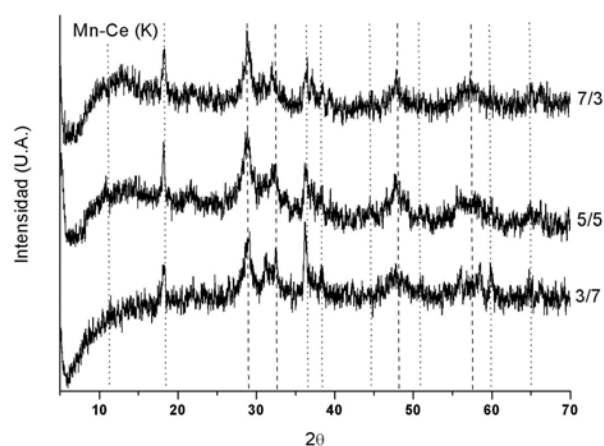
En ninguna de las muestras se detecta la presencia de óxido de K, lo mismo ocurre cuando las muestras se preparan por co-precipitación de los cloruros metálicos y se impregnan a humedad incipiente con  $\text{KNO}_3$  [Hussain, 2001].



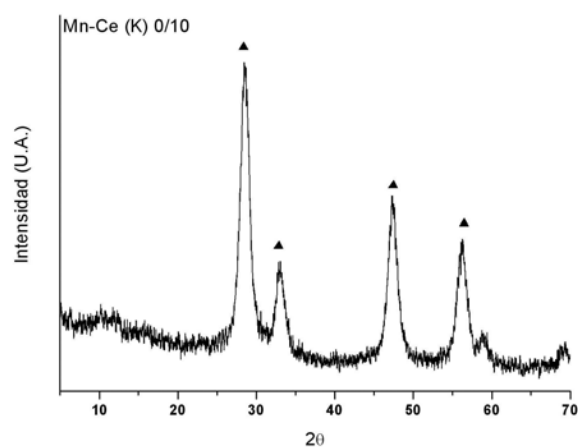
Figura 5.2.2.1: Difractogramas correspondientes a la serie Mn-Ce (K).



a) Muestra Mn-Ce (K) 10/0: (●)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , (■)  $\text{MnO}_2$ , (○)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , (□)  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  y (†) Criptomelano.



b) Muestras Mn-Ce (K) 7/3, 5/5, y 3/7: (···)  $\text{MnO}_x$  y (---)  $\text{CeO}_2$ .



c) Muestra Mn-Ce (K) 0/10: (▲)  $\text{CeO}_2$ .

### 5.2.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR

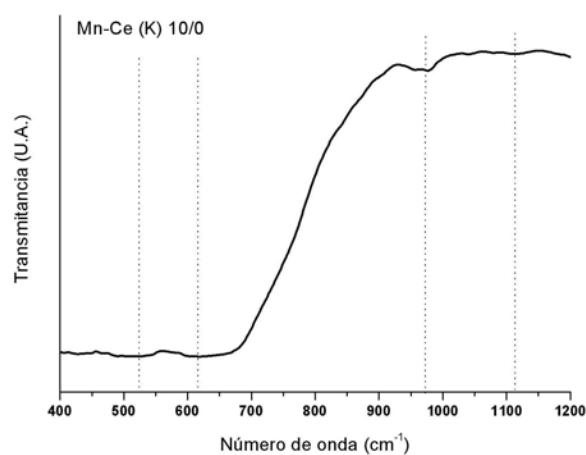
En la Figura 5.2.2.2 sólo se muestra la región de 400 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  del espectro IR, aunque el registro se llevó a cabo hasta los 4000  $\text{cm}^{-1}$  y se detectaron las bandas de tensión OH del agua y las bandas asociadas al  $\text{CO}_2$ .

En la Figura 5.2.2.2 a) se presenta el espectro para la muestra Mn-Ce (K) 10/0, donde se observan cuatro bandas a 520  $\text{cm}^{-1}$ , a 620  $\text{cm}^{-1}$ , a 970  $\text{cm}^{-1}$  y 1120  $\text{cm}^{-1}$  las dos primeras están asociadas a las tensiones asimétricas O-Mn-O y las dos últimas a las vibraciones Mn-O-H [Boyero Macstre, 2001]. Estas dos últimas bandas pueden asignarse al  $\text{Mn}^{3+}$  que ocupa algunos sitios del  $\text{Mn}^{4+}$  en un cristal con estructura de túnel [Kang, 2007].

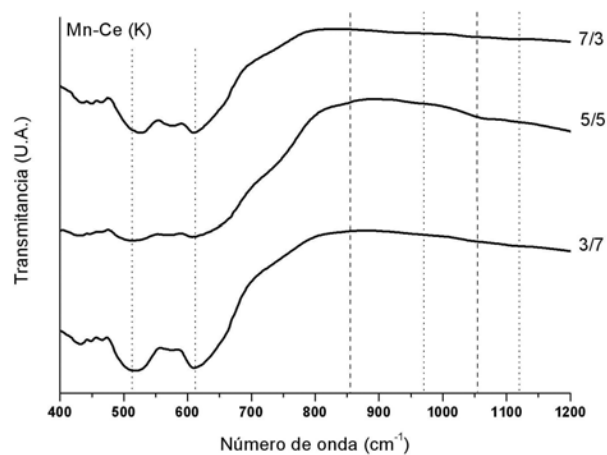
En la Figura 5.2.2.2 b) se presentan los espectros IR para las muestras de composición intermedia. Para todas ellas se observan las dos primeras bandas antes mencionadas, las cuales están asociadas a las tensiones asimétricas O-Mn-O, un resultado similar se obtuvo para las muestras Mn-Ce (Na). La incorporación de Cerio en los sólidos provoca la desaparición de las bandas asociadas a las vibraciones Mn-O-H.

En la Figura 5.2.2.2 c) se presenta el espectro para la muestra Mn-Ce (K) 0/10 donde se observan las bandas correspondientes a las tensiones O-Ce-O y O-Ce-OH a 850 y 1061  $\text{cm}^{-1}$ , iguales resultados se obtuvieron para la muestra Mn-Ce (Na) 0/10.

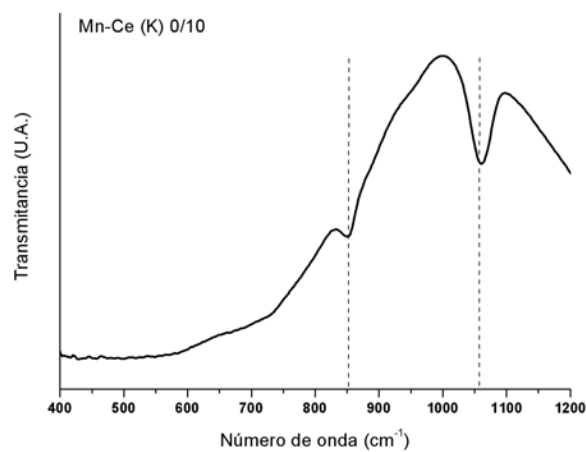
Figura 5.2.2.2: Espectros IR correspondientes a la serie Mn-Ce (K).



a) Muestra Mn-Ce (K) 10/0.



b) Muestras Mn-Ce (K) 7/3, 5/5, y 3/7: (...)  $\text{MnO}_x$  y (---)  $\text{CeO}_2$ .



c) Muestra Mn-Ce (K) 0/10.

### 5.2.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X, XPS

En la Figura 5.2.2.3 a) se presentan las regiones Mn 2p para las muestras Mn-Ce (K) 10/0, 7/3, 5/5 y 3/7, nuevamente para todas ellas se observa una banda ancha la cual está asociada a la convolución de los estados de oxidación  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , luego por el agregado de Cerio se produce un corrimiento hacia mayores energías, lo cual hace referencia a una mayor interacción entre ambos metales y como el corrimiento es menor para la muestra 3/7, se asume que la interacción es menor. En la Tabla 5.2.2.3 a) se muestran las energías de enlace (EE) de las bandas Mn 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> de estas muestras.

Tabla 5.2.2.3 a): Energías de enlace del Mn2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> para las muestras Mn-Ce (K).

Muestra	EE Mn 2p <sub>3/2</sub> (eV)	EE Mn 2p <sub>1/2</sub> (eV)
Mn-Ce (K) 10/0	641,9	653,5
Mn-Ce (K) 7/3	642,5	654,0
Mn-Ce (K) 5/5	643,5	655,1
Mn-Ce (K) 3/7	642,4	654,1

De la Tabla 5.2.2.3 a) se observa que al aumentar el contenido de Cerio de las muestras 10/0 a la 5/5 se observa un corrimiento de 1,60 eV hacia mayores energías de la banda 2p<sub>3/2</sub> y en la muestra Mn-Ce (K) 3/7 se observa un corrimiento menor al esperado, de sólo 0,45 eV.

En la Figura 5.2.2.3 b) se presentan las regiones O 1s donde se pueden distinguir dos tipos de oxígeno, los de red ( $\alpha$ ) y los asociados a grupos OH o defectos reticulares ( $\beta$ ). Por deconvolución de estas señales se obtiene la cantidad porcentual de cada uno de ellos y en la Tabla 5.2.2.3 b) se presentan las energías de enlace y la cantidad de cada uno para cada una de las muestras d la serie Mn-Ce (K).

Tabla 5.2.2.3 b): Energía de Enlace (EE) del O 1s y % O para las muestras Mn-Ce (K).

Muestra	EE O <sub><math>\alpha</math></sub> (eV)	EE O <sub><math>\beta</math></sub> (eV)	O <sub><math>\alpha</math></sub> (%)	O <sub><math>\beta</math></sub> (%)
Mn-Ce (K) 10/0	529,9	531,5	62,9	36,1
Mn-Ce (K) 7/3	529,9	531,9	72,0	28,0
Mn-Ce (K) 5/5	529,8	531,9	72,9	27,1
Mn-Ce (K) 3/7	530,0	531,7	58,1	41,9
Mn-Ce (K) 0/10	529,8	531,4	52,9	46,1

De la Tabla 5.2.2.3 b) se observa que todas muestras que contienen Manganeso presentan una mayor proporción de  $O_{\alpha}$  que de  $O_{\beta}$ , sin embargo, esta marcada diferencia no se hace presente para la muestra Mn-Ce (K) 0/10 y para esta serie no hay un desplazamiento de la banda O 1s como ocurre en la serie co-precipitada con NaOH.

En la Figura 5.2.2.3 c) se presentan la regiones Ce 3d para las muestras Mn-Ce (K) 7/3, 5/5, 3/7 y 0/10, y por integración de la componente pico  $u'''$  ubicado a 917,14 eV se realiza el cálculo de la cantidad relativa de  $Ce^{4+}$  presente en las muestras Mn-Ce (K) respecto de la muestra Mn-Ce (K) 0/10. En la Tabla 5.2.2.3 c) se muestran las proporciones relativas de  $Ce^{4+}$  en las diferentes muestras.

Tabla 5.2.2.3 c): Proporciones relativas de  $Ce^{4+}$  en las diferentes muestras Mn-Ce (K).

Muestra	Relación $Ce^{4+}$
Mn-Ce (K) 3/7-0/10	1,11
Mn-Ce (K) 5/5-0/10	0,34
Mn-Ce (K) 7/3-0/10	0,84

De la Tabla 5.2.2.3 d) se observa nuevamente que la muestra 5/5 es en la que menos se favorece el Cerio en estado 4+.

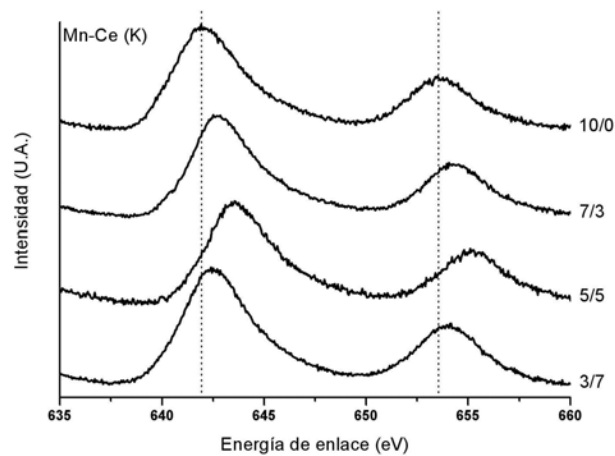
Finalmente, del análisis de la región Mn 3s en la Tabla 5.2.2.3 d) se muestran los estados de oxidación promedio (EOP) del Manganeso en las muestras Mn-Ce (K).

Tabla 5.2.2.3 d): Estado de oxidación promedio (EOP) del Mn en las muestras Mn-Ce (K).

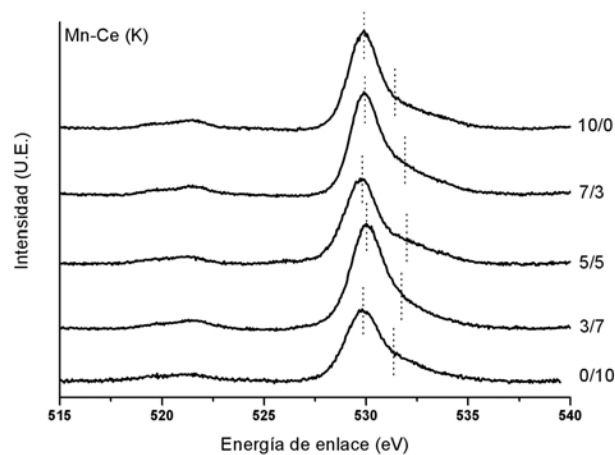
Muestra	EOP
Mn-Ce (K) 10/0	3,64
Mn-Ce (K) 7/3	3,49
Mn-Ce (K) 5/5	3,57
Mn-Ce (K) 3/7	3,20

De la Tabla 5.2.2.3 d) se ve que el estado de oxidación promedio es fraccionario y está ubicado entre 3 y 4, lo cual indica la presencia de una mezcla de  $MnO_x$ .

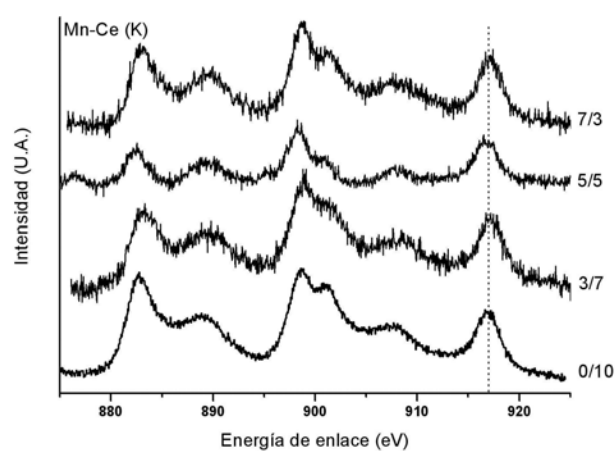
Figura 5.2.2.3: Espectros XPS correspondientes a la serie Mn-Ce (K).



a) Región Mn 2p para las muestras Mn-Ce (K) 10/0, 7/3, 5/5 y 3/7.



b) Región O 1s para las muestras Mn- Ce (K) 10/0, 7/3, 5/5 y 7/3.

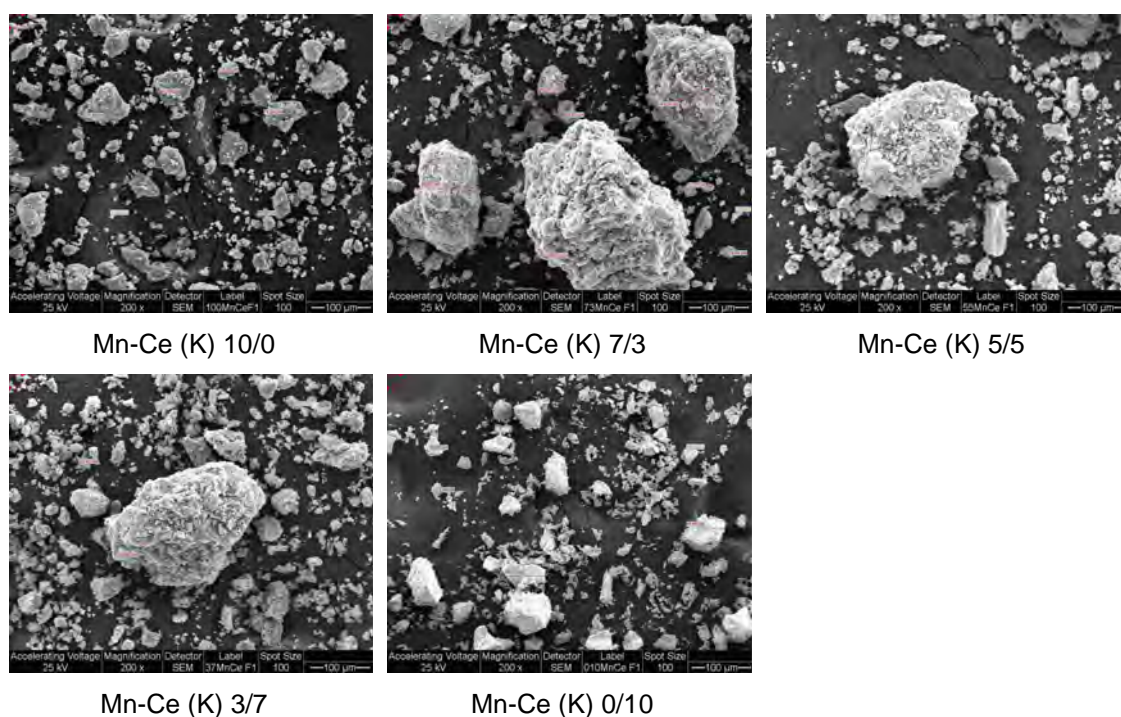


c) Región Ce 3d para las muestras Mn-Ce (K) 7/3, 5/5 y 0/10.

#### 5.2.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido, SEM

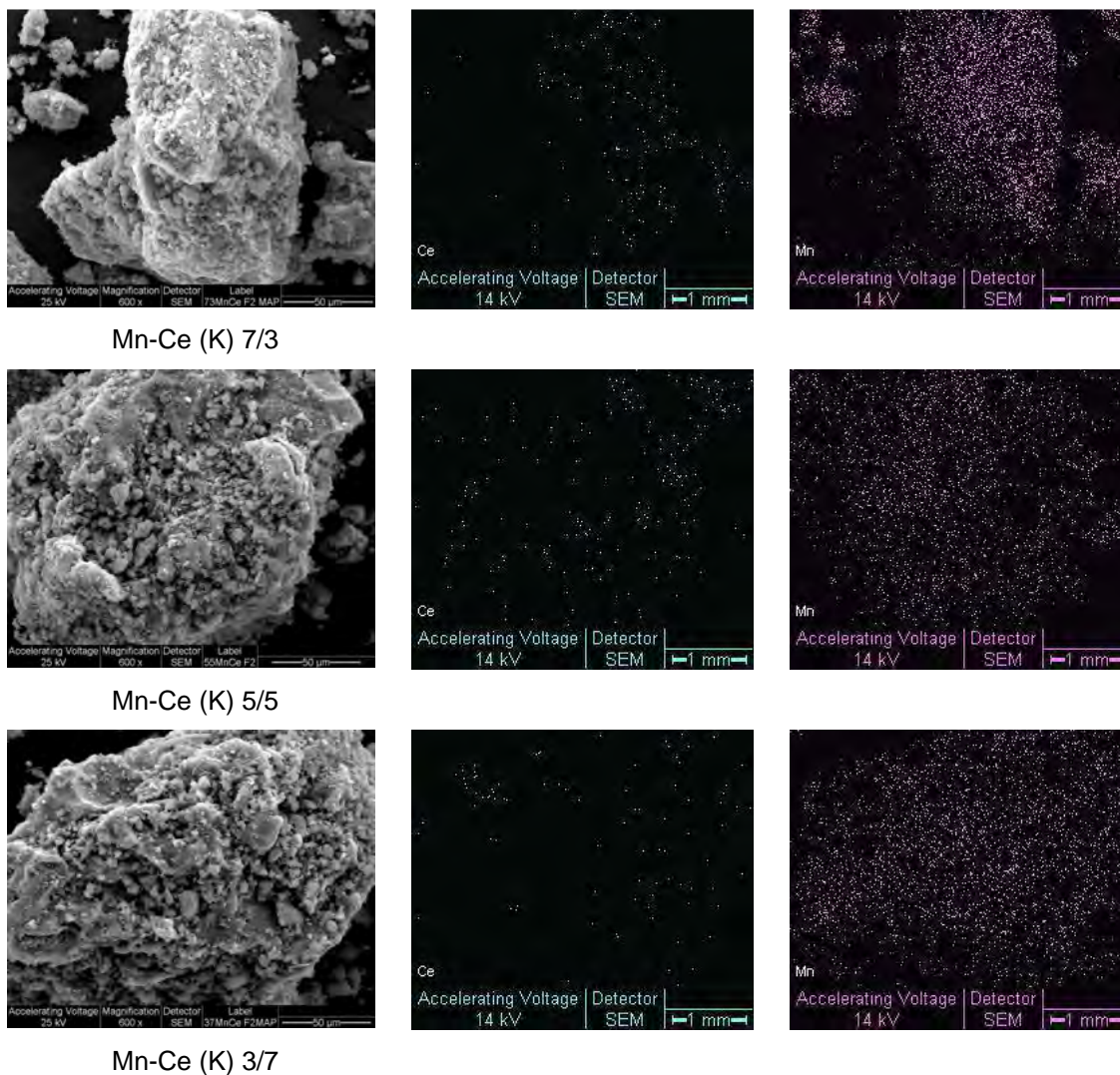
Las microfotografías a diferente magnificación se presentan a continuación. En la Figura 5.2.2.4.a) se presentan las microfotografías a una magnificación de 200x para todas las muestras de la serie Mn-Ce (K), en la Figura 5.2.2.4 b) se muestran los mapeos a una magnificación de 600x para las muestras Mn-Ce (K) 7/3, 5/5 y 3/7, en la Figura 5.2.2.4.c) se presentan las microfotografías a una magnificación de 3000x para todas las muestras de la serie Mn-Ce (K) y en la Tabla 5.2.2.4 se muestran los datos correspondientes a la cuantificación EDS de las muestras de esta serie.

Figura 5.2.2.4.a) Microfotografías a 200x para las muestras de la serie Mn-Ce (K).



En la Figura 5.2.2.4 a) se presentan las microfotografías a una magnificación de 200x donde se observa que la morfología de los catalizadores Mn-Ce (K) consiste en aglomerados que aumentan su tamaño cuando se encuentran ambos metales presentes. Las partículas de menor tamaño se encuentran en las muestras Mn-Ce (K) 10/0 y 0/10 alcanzando un tamaño máximo promedio de 70  $\mu\text{m}$ , mientras que las muestras de composición intermedia tienen un tamaño máximo promedio de partícula de 225  $\mu\text{m}$ .

Figura 5.2.2.4 b): Microfotografías a 600x y mapeos para las muestras Mn-Ce (K).

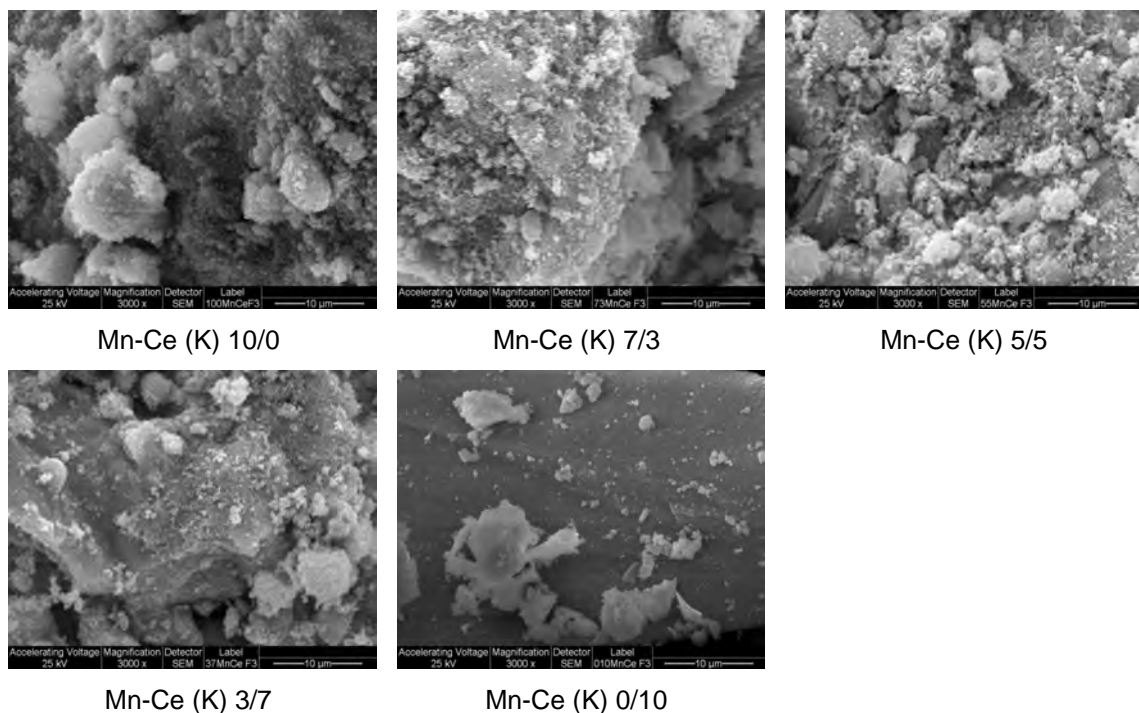


En la Figura 5.2.2.4 b) se presentan los mapeos para las muestras Mn-Ce (K) donde se observa una distribución homogénea de la carga catiónica.

Mediante la cuantificación EDS se determinó que el K se encuentra presente en un 6% Wt% para todas las muestras de esta serie.



Figura 5.2.2.4.c): Microfotografías a 3000x para las muestras de la serie Mn-Ce (K).



En la Figura 5.2.2.4.c) se presentan las microfotografías a una magnificación de 3000x donde puede verse que la morfología típica del Manganese se va perdiendo con la incorporación de Cerio.

Tabla 5.2.2.4: Composiciones EDS para las muestras Mn-Ce (K).

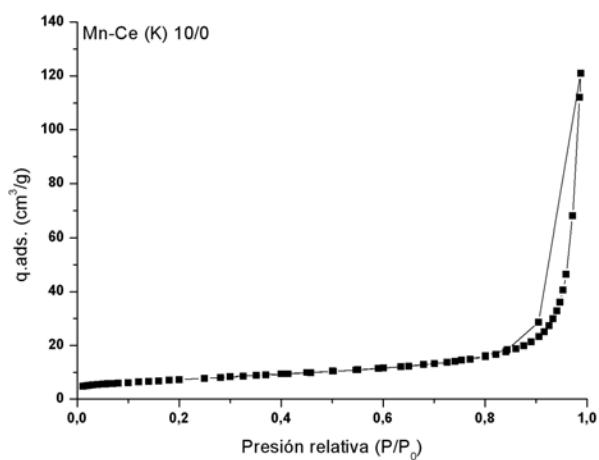
Nomenclatura	Wt% EDS	
	Mn	Ce
<b>Mn-Ce (K) 10/0</b>	-----	-----
<b>Mn-Ce (K) 7/3</b>	80,38	19,62
<b>Mn-Ce (K) 5/5</b>	68,46	31,54
<b>Mn-Ce(K) 3/7</b>	81,63	18,37
<b>Mn-Ce (K) 0/10</b>	-----	-----

De la Tabla 5.2.2.4 se observa que las muestras 7/3 y 3/7 tienen un contenido similar de Manganese, lo cual no ocurre cuando los sólidos se han preparado por co-precipitación en NaOH.

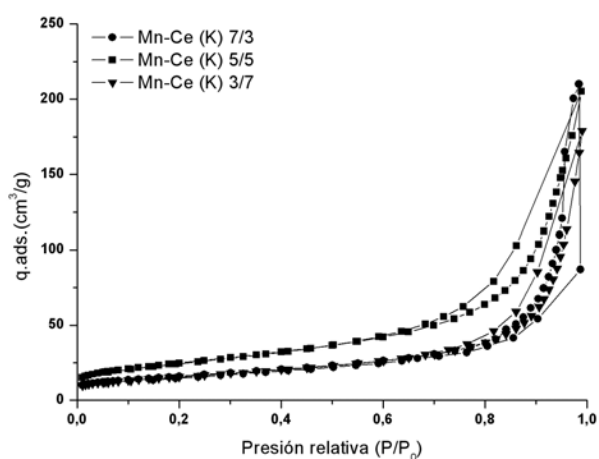
### 5.2.2.5 Sortometría, BET

En la Figura 5.2.2.5 se presentan las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> para las muestras de la serie Mn-Ce (K) y en la Tabla 5.2.2.5 se muestran los valores de volumen, superficie específica, y tamaño de poro para las muestras de esta serie.

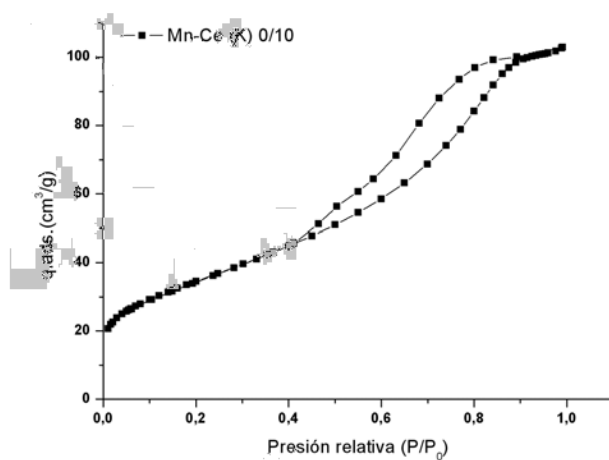
Figura 5.2.2.5: Isotermas de adsorción de  $N_2$  para la serie Mn-Ce (K).



a) Muestra Mn-Ce (K) 10/0.



b) Muestras Mn-Ce (K) 7/3, 5/5 y 3/7.



c) Muestra Mn-Ce (K) 0/10.

De la Figura 5.2.2.5 se observa que todas las isotermas de la serie Mn-Ce (K) corresponden en la clasificación de Brunauer a la Tipo 4, y las correspondientes a las muestras 7/3 y 3/7 son bastante similares entre si.

Tabla 5.2.2.5: Volumen, superficie específica y tamaño de poro para la serie Mn-Ce (K).

Nombre	Vol. Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Sup. Esp. (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro(A)
Mn-Ce 10/0 (K)	0,187	25	277
Mn-Ce 7/3 (K)	0,325	56	221
Mn-Ce 5/5 (K)	0,324	88	145
Mn-Ce 3/7 (K)	0,276	55	183
Mn-Ce 0/10 (K)	0,149	123	52

De la Tabla 5.2.2.5 se observa que el volumen de poro presenta un máximo para las relaciones Mn-Ce 5/5 y Mn-Ce 7/3 y que se trata de sólidos mesoporosos según la convención IUPAC, la superficie específica aumenta con el contenido de Cerio y el tamaño de poro aumenta con el contenido de Manganeso. Cuando los sólidos se obtienen por el método de precipitación redox con KOH calcinado a 400°C, las propiedades texturales varían de una manera más sistemática y predecible [Arena, 2008].

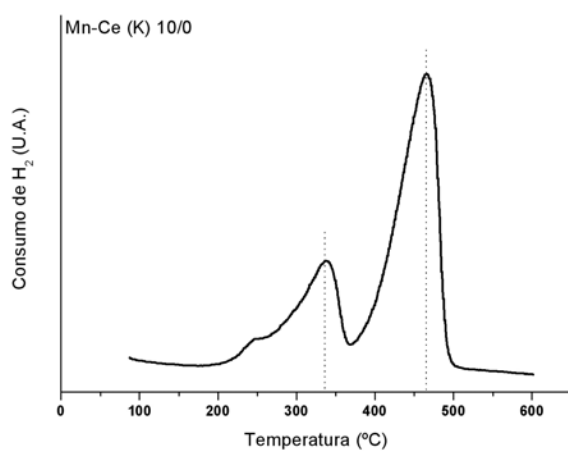
#### 5.2.2.6 Reducción Temperatura Programada, TPR

En la Figura 5.2.2.6 a) se presenta el perfil de reducción para la muestra Mn-Ce (K) 10/0, donde se observan dos picos, uno a 338 °C con un hombro a 255 °C y otro a 466 °C, por la posición de los picos se puede decir que la muestra contiene Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el hombro está asociado a la presencia de MnO<sub>2</sub> con una estructura ligeramente desordenada lo que significa enlaces Mn-O más débiles [Kapteijn, 1994]. Mediante la integración de los picos solo podemos decir que se trata de una mezcla de MnO<sub>x</sub>.

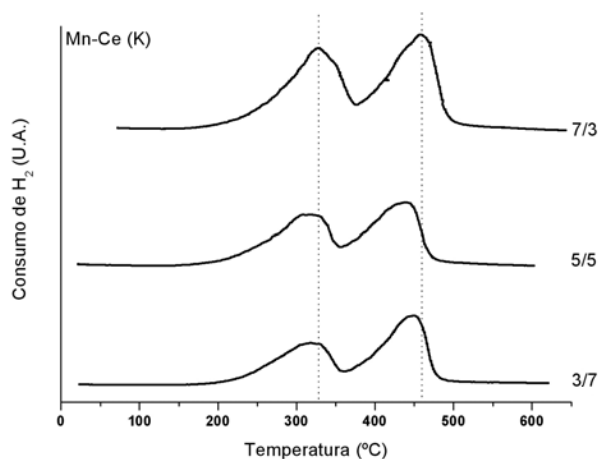
En la Figura 5.2.2.6 b) se presentan los perfiles de reducción para las composiciones intermedias. Se observa que al aumentar el contenido de Cerio de las muestra 7/3 a 5/5 los picos se desplazan hacia menores temperaturas, lo que indica una menor cristalinidad o una mayor concentración de defectos en el sólido [Stobbe, 1999]. Esta disminución en la temperatura de reducción indica que el proceso es promovido por la interacción de los óxidos metálicos, debida posiblemente a la formación de una solución sólida en donde la movilidad del oxígeno se favorece ampliamente [Tang, 2006].

En la Figura 5.2.2.6 c) se presenta el perfil de reducción para la muestra Mn-Ce (K) 0/10 en el cual se observa el pico asociado a la reducción de la superficie del CeO<sub>2</sub> a 517 °C. En este caso también se ha amplificado a escala porque el pico es de muy baja intensidad. En la Tabla 5.2.2.6 se muestran las temperaturas de reducción para cada una de las muestras de esta serie.

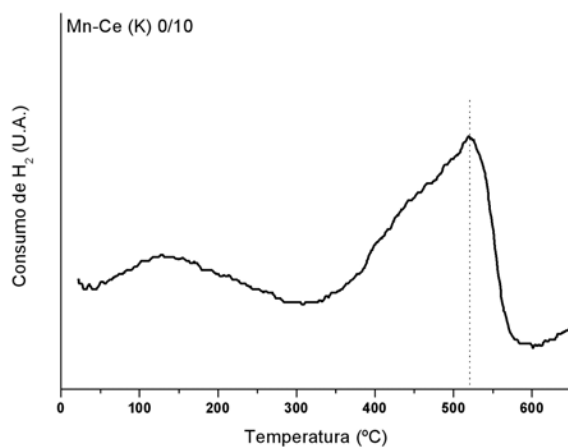
Figura 5.2.2.6: Perfiles de reducción para la serie Mn-Ce (K).



a) Muestra Mn-Ce (K) 10/0.



b) Muestras Mn-Ce (K) 7/3 a 3/7.



c) Muestra Mn-Ce (K) 0/10.

Tabla 5.2.2.6: Temperatura de reducción para las muestras de la serie Mn-Ce (K).

Muestra	Temp. de reducción (C°)
Mn-Ce (K) 10/0	hombro 255 338 466
Mn-Ce (K) 7/3	327 456
Mn-Ce (K) 5/5	307 438
Mn-Ce (K) 3/7	318 447
Mn-Ce (K) 0/10	517

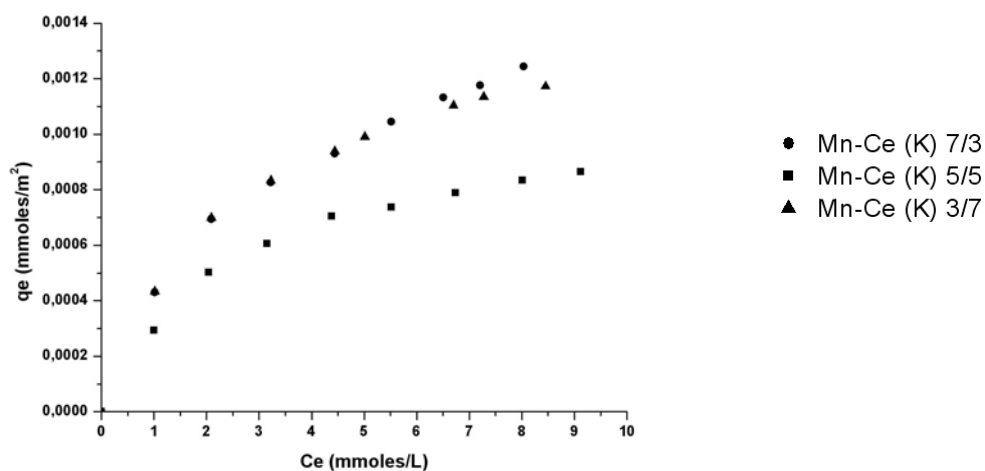
De la Tabla 5.2.2.6 se observa que las muestras Mn-Ce (K) presentan un mayor corrimiento hacia menores temperaturas en el siguiente orden: 5/5, 3/7, y 7/3.

#### 5.2.2.7 Adsorción de Fenol

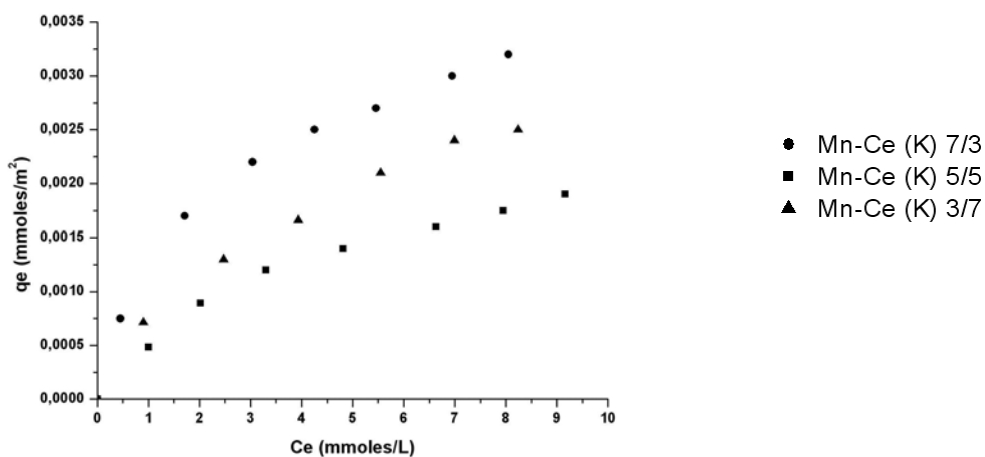
En la Figura 5.2.2.7 a) y b) se presentan las isothermas de adsorción de Fenol para la serie Mn-Ce (K) a 25 °C y 50 °C respectivamente, en las Tablas 5.2.2.7 a) y b) se muestran los valores de las constantes calculadas para cada uno de los modelos como así también los factores de correlación lineal para ambas temperaturas. Finalmente en las Tablas 5.2.2.7 c) y d) se muestran los valores de las constantes termodinámicas considerando la adsorción de Fenol en modo horizontal ( $K^0_h$ ) y en modo vertical ( $K^0_v$ ), como así también los valores de  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  para cada una de las muestras a ambas temperaturas.

Nuevamente, al igual que para la serie Mn-Ce (Na) las muestras 10/0 y 0/10, adsorben dentro del rango de error del experimento, razón por la cual no aparecen sus gráficas. Comparadas con las obtenidas para la serie precipitada con NaOH se ve que la capacidad de adsorción es notablemente menor.

Figura 5.2.2.7: Isotermas de adsorción de fenol para la serie Mn-Ce (K)



a) serie Mn-Ce (K) a 25°C



a) serie Mn-Ce (K) a 50 °C

En la Figura 5.2.2.7 a) se presentan las isotermas de adsorción para las muestras Mn-Ce (K) a 25 °C donde se observa que las muestras 7/3 y 3/7 son las más activas y la Figura 5.2.2.7 b) permite observar que al incrementar la temperatura las curvas de adsorción 7/3 y 3/7 que inicialmente son muy similares, a 50 °C se separan, lo que sugiere que el fenol y el sólido interactúan de manera diferente.

Tabla 5.2.2.7 a): Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (K) a 25 °C.

Muestra	K <sub>a</sub>	q <sub>m</sub>	r <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n <sub>F</sub>	r <sup>2</sup>
Mn-Ce (K) 7/3	0,176	2,12x10 <sup>-3</sup>	0,999	4,49x10 <sup>-4</sup>	2,0	0,995
Mn-Ce (K) 5/5	0,381	1,12x10 <sup>-3</sup>	0,999	3,31x10 <sup>-4</sup>	2,1	0,988
Mn-Ce (K) 3/7	0,381	1,53x10 <sup>-3</sup>	0,999	4,68x10 <sup>-4</sup>	2,2	0,989

Tabla 5.2.2.7 b): Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (K) a 50 °C.

Muestra	K <sub>a</sub>	q <sub>m</sub>	r <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n <sub>F</sub>	r <sup>2</sup>
Mn-Ce (K) 7/3	0,562	3,55x10 <sup>-3</sup>	0,999	1,38x10 <sup>-3</sup>	2,5	0,999
Mn-Ce (K) 5/5	0,213	2,81x10 <sup>-3</sup>	0,999	6,61x10 <sup>-4</sup>	2,1	0,997
Mn-Ce (K) 3/7	0,220	3,85x10 <sup>-3</sup>	0,998	7,76x10 <sup>-4</sup>	1,7	0,999

De las Tablas 5.2.2.7 a) y b) se ve que el factor de separación para todas las muestras a ambas temperaturas indica que el proceso es favorable.

Tabla 5.2.2.7 c): Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (K) a 25°C.

Muestra	K <sup>0</sup> h(25°C)	K <sup>0</sup> v(25°C)	ΔG <sup>0</sup> (KJ/mol)		ΔH <sup>0</sup> (KJ/mol)		ΔS <sup>0</sup> (KJ/°K mol)	
			h	v	h	v	h	v
Mn-Ce (K) 7/3	7,62	5,83	-5,03	- 4,37	4,28	13,3	0,0312	0,0593
Mn-Ce (K) 5/5	7,49	4,05	-4,99	-3,46	0,592	20,6	0,0187	0,0807
Mn-Ce (K) 3/7	5,91	4,32	-4,40	-3,62	9,41	19,8	0,0463	0,0783

Tabla 5.2.2.7 d): Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (K) a 50°C.

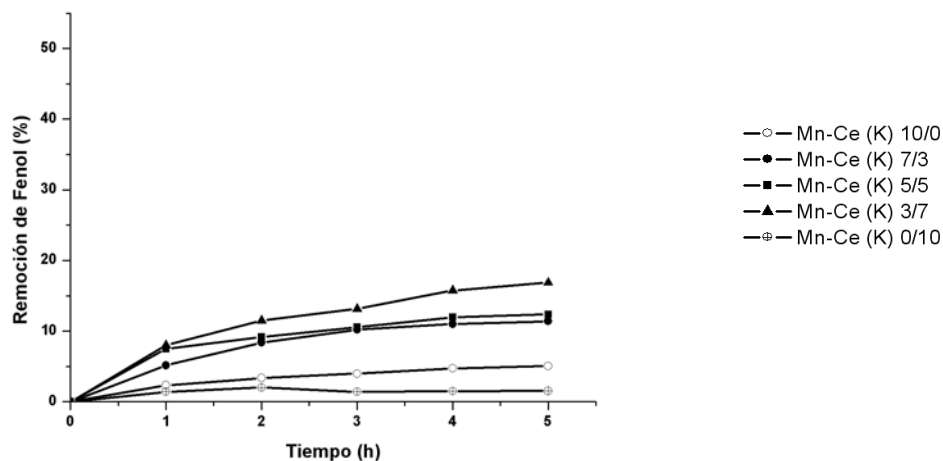
Muestra	K <sup>0</sup> h(50°C)	K <sup>0</sup> v(50°C)	ΔG <sup>0</sup> (KJ/mol)	ΔH <sup>0</sup> (KJ/mol)	ΔS <sup>0</sup> (KJ/°K mol)
Mn-Ce (K) 7/3	8,71	8,83	-5,81	4,28	0,0298
Mn-Ce (K) 5/5	7,63	7,71	-5,45	5,92	0,0174
Mn-Ce (K) 3/7	7,93	8,01	-5,56	9,41	0,0450

De las Tablas 5.2.2.7 c) y 5.2.2.7 d) se ve que a 25 °C la adsorción de Fenol de manera horizontal respecto a la superficie se favorece respecto de la adsorción vertical y a 50 °C los valores de las constantes considerando la adsorción de Fenol en modo horizontal y vertical difieren en alrededor del 1%, por lo cual para la realización de los cálculos de ΔG<sup>0</sup>, ΔH<sup>0</sup> y ΔS<sup>0</sup> se tomó el valor de K<sup>0</sup> h. Nuevamente el proceso resulta endotérmico y un cambio positivo en la entropía indica una aleatoriedad en la interfase de adsorción.

### 5.2.3 Actividad Catalítica

En la Figura 5.2.3 se presenta el gráfico de remoción porcentual en función del tiempo para las muestras de la serie Mn-Ce (K) y en la Tabla 5.2.3 se muestran las remociones específicas para cada una de las muestras de la serie Mn-Ce (K) luego de 5 horas de reacción.

Figura 5.2.3: Remoción de fenol a 100 °C para la serie Mn-Ce (K).



De la Figura 5.2.3 se observa que la remoción de fenol para la serie Mn-Ce (K) difiere bastante de la que presenta la serie Mn-Ce (Na). En comparación con la serie Mn-Ce (Na) se observa una marcada diferencia, ya que por ej: la muestra 7/3 alcanza un 50% de conversión luego de 5 hs de reacción mientras que para esta serie apenas llega al 10%. El orden de las curvas coincide con el de la adsorción.

Tabla 5.2.3: Remociones específicas a las 5 hs. de reacción para la serie Mn-Ce (K).

Muestra	Remoc. Espec.
Mn-Ce (K) 10/0	0,20
Mn-Ce (K) 7/3	0,20
Mn-Ce (K) 5/5	0,14
Mn-Ce (K) 3/7	0,31
Mn-Ce (K) 0/10	0,01

De la Tabla 5.2.3 se observa el siguiente orden de remoción específica para la Mn-Ce (Na): 3/7, 10/0-7/3, 9/1, 5/5 y 0/10.



### Parte 3: serie Mn-Ce (Na) Cu

#### 5.3.1 Obtención del catalizador por impregnación en equilibrio de los sólidos Mn-Ce (Na) con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Algunos de los catalizadores de la serie Mn-Ce (Na) fueron impregnados con Cobre previamente a su calcinación. La impregnación se realizó por el agregado de 38 ml de solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0,1 M por cada 6 g de sólido cambiando el catión metálico propuesto en la síntesis original [Tang, 2006] a temperatura ambiente y con agitación vigorosa durante una hora. La solución remanente de la impregnación se analizó por el método de Absorción Atómica, así se cuantificó el Cu no impregnado. Realizando la diferencia entre la cantidad inicial de Cu y la remanente, se observó la impregnación de Cu alcanzando un valor de 4%. Luego el precipitado se lavó con 1000 ml de agua destilada, se dejó secar a 100 °C durante 24 hs y se calcinó a 350 °C en atmósfera de aire.

#### 5.3.2 Caracterización

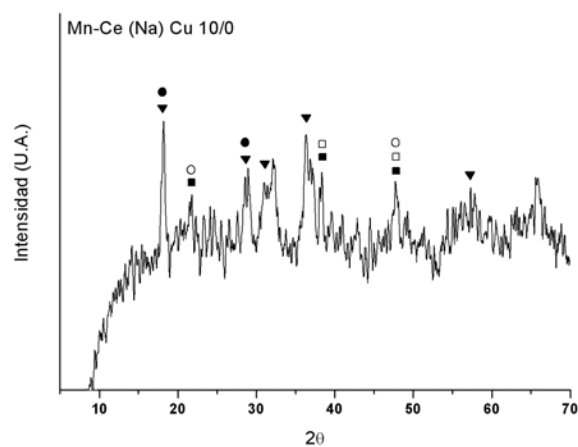
##### 5.3.2.1 Difracción de Rayos X, XRD

En la Figura 5.3.2.1 a) se presenta el espectro completo para la muestra Mn-Ce (Na) Cu 10/0, con un máximo absoluto a  $2\theta=18^\circ$  y con máximos relativos a  $22^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $57^\circ$  y  $65^\circ$ . Mediante la asignación de picos utilizando la base de datos podemos decir que las fases presentes son  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (JCPDS # 06-0540),  $\text{MnO}_2$  (JCPDS # 39-0375),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDS # 18-0803),  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (JCPDS # 39-1218) y la espinela  $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (JCPDS # 70-0262), la cual se puede obtener por co-precipitación de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en urea [Papavasiliou, 2006]. A excepción de la espinela, las fases son las mismas que para la serie co-precipitada con NaOH.

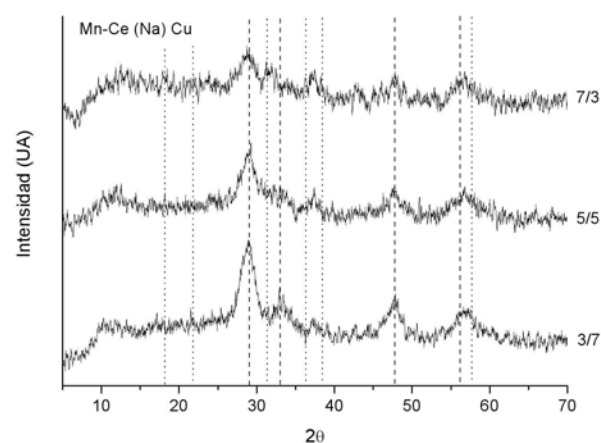
En la Figura 5.3.2.1 b) se presentan los difractogramas para las muestras de composición intermedia. Se observa que al aumentar el contenido de Cerio, se intensifican los picos del  $\text{CeO}_2$ .

En la Figura 5.2.3.1 c) se presenta el espectro completo para la muestra Mn-Ce (Na) Cu 0/10, donde se observan los picos correspondientes al  $\text{CeO}_2$  (JCPDS # 43-1002) y no se detectan los picos de difracción del CuO, porque este se encuentra presente en un 4% at., y los picos de la Tenorita se detectan cuando el Cu se encuentra en al menos un 10% at. lo cual se puede conseguir obteniendo el  $\text{CeO}_2$  por precipitación en carbonato de Na y luego realizando la impregnación húmeda con la sal de Cu [Hocevar, 1999].

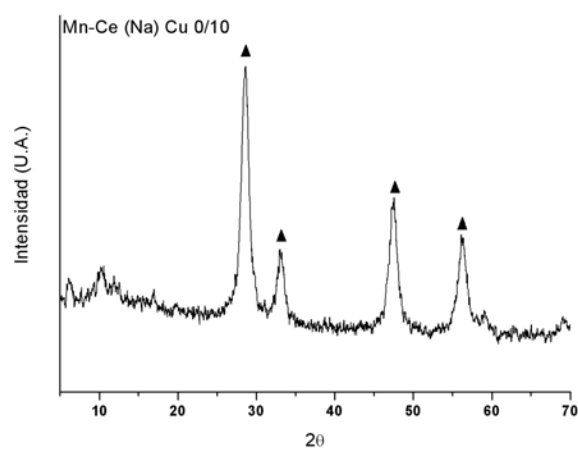
Figura 5.3.2.1: Difractogramas correspondientes a la serie Mn-Ce (Na) Cu.



a) Muestra Mn-Ce (Na) Cu 10/0: (●)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , (■)  $\text{MnO}_2$ , (○)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , (□)  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  y (▼)  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$



b) Muestras Mn-Ce (Na) Cu 7/3 a 3/7: (---)  $\text{MnO}_x$  y (---)  $\text{CeO}_2$ .



c) Muestra Mn-Ce (Na) 0/10: (▲)  $\text{CeO}_2$ .

### 5.3.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR

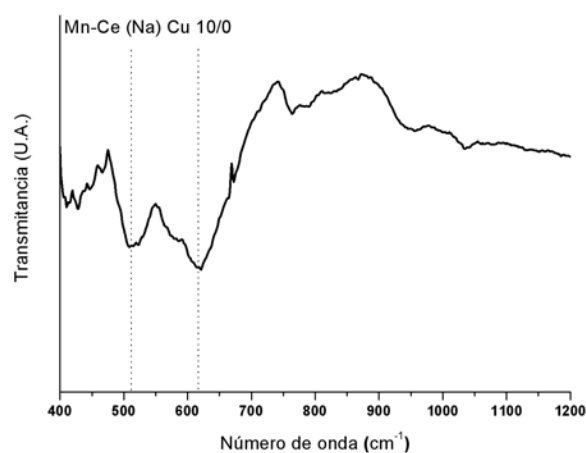
Nuevamente en la Figura 5.3.2.2 sólo se muestra la región de 400 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  del espectro IR, aunque el registro se llevó a cabo hasta los 4000  $\text{cm}^{-1}$  y se detectaron las bandas de tensión OH del agua y las bandas asociadas al  $\text{CO}_2$ .

En la Figura 5.3.2.2 a) se presenta el espectro IR para la muestra Mn-Ce (Na) Cu 10/0, donde se observan dos bandas una a 514 y otra a 621  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales están asociadas a las tensiones asimétricas O-Mn-O.

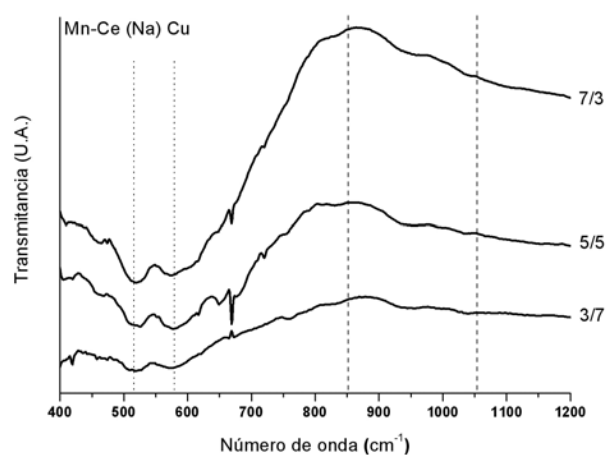
En la Figura 5.3.2.2 b) se presentan los espectros IR para las muestras de composición intermedia. Para todas ellas se observan dos bandas una a 514 y otra a 581  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales se han acercado entre si respecto a la muestra Mn-Ce (Na) Cu 10/0, lo que indica una distorsión del octaedro  $\text{MnO}_6$ .

En la Figura 5.3.2.2 c) se presenta el espectro para la muestra Mn-Ce (Na) Cu 0/10 donde se observan las bandas correspondientes a las tensiones O-Ce-O y O-Ce-OH a 850 y 1060  $\text{cm}^{-1}$ , resultados similares se obtuvieron para la serie co-precipitada con KOH y para la serie no impregnada.

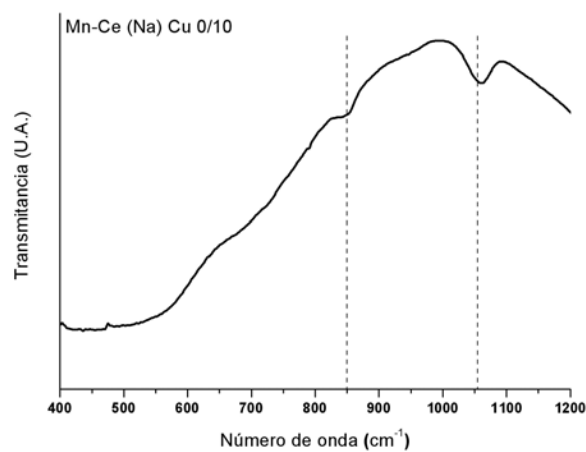
Figura 5.3.2.2: Espectros IR correspondientes a la serie Mn-Ce (Na) Cu.



a) Muestra Mn-Ce (Na) Cu 10/0.



b) Muestra Mn-Ce (Na) Cu 7/3 a 3/7: (...) MnO<sub>x</sub> y (---) CeO<sub>2</sub>.



c) Muestra Mn-Ce (Na) Cu 0/10.

### 5.3.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X, XPS

En la Figura 5.3.2.3 a) se presentan las regiones Mn 2p para las muestras Mn-Ce (Na) Cu 10/0, 7/3, 5/5 y 3/7, nuevamente para todas ellas se observa una banda ancha la cual está asociada a la convolución de los estados de oxidación  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , luego por el agregado de Cerio se produce un corrimiento hacia mayores energías, lo cual hace referencia a una mayor interacción entre ambos metales y como el corrimiento es menor para la muestra 3/7, se asume que la interacción es menor. En la Tabla 5.3.2.3 a) se muestran las energías de enlace (EE) de las bandas Mn  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  de estas muestras.

Tabla 5.3.2.3 a): Energía de enlace del Mn  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  para las muestras Mn-Ce (Na) Cu.

Muestra	EE Mn $2p_{3/2}$ (eV)	EE Mn $2p_{1/2}$ (eV)
Mn-Ce (Na) Cu 10/0	641,8	653,3
Mn-Ce (Na) Cu 7/3	642,4	653,8
Mn-Ce (Na) Cu 5/5	643,1	655,0
Mn-Ce (Na) Cu 3/7	642,7	653,8

De la Tabla 5.3.2.3 a) se observa que al aumentar el contenido de Cerio de las muestras 10/0 a la 5/5 se produce un corrimiento de 1,3 eV hacia mayores energías de la banda  $2p_{3/2}$  y en la muestra Mn-Ce (Na) Cu 3/7 se observa un corrimiento de sólo 0,9 eV, menor al esperado.

En la Figura 5.3.2.3 b) se presentan las regiones O 1s para las muestras Mn-Ce (Na) Cu 10/0, 7/3, 5/5, 3/7 y 0/10 donde se pueden distinguir dos tipos de Oxígeno, los de red  $O_{\alpha}$  y los asociados a grupos OH o defectos reticulares  $O_{\beta}$ . Por deconvolución de estas señales se obtiene la cantidad porcentual de cada uno de ellos. En la Tabla 5.3.2.3 b) se muestran las energías de enlace (EE) de ambos tipos de Oxígeno como así también su porcentaje en cada una de las muestras de la serie Mn-Ce (Na) Cu.

Tabla 5.3.2.3 b): Energía de enlace del O 1s y % O para las muestras Mn-Ce (Na) Cu.

Muestra	EE $O_{\alpha}$ (eV)	EE $O_{\beta}$ (eV)	$O_{\alpha}$ (%)	$O_{\beta}$ (%)
Mn-Ce (Na) Cu 10/0	529,6	531,3	59,5	40,5
Mn-Ce (Na) Cu 7/3	529,7	531,8	76,0	24,0
Mn-Ce (Na) Cu 5/5	530,4	533,1	73,5	21,3
Mn-Ce (Na) Cu 3/7	531,0	532,8	57,4	42,6
Mn-Ce (Na) Cu 0/10	530,1	531,8	50,5	49,5

De la Tabla 5.3.2.3 b) se observa que todas muestras que contienen Manganeso presentan una mayor proporción de  $O_{\alpha}$  que de  $O_{\beta}$ , sin embargo, esta marcada diferencia no se hace presente para la muestra Mn-Ce (Na) Cu 0/10 y para esta serie se encuentra que la muestra 3/7 es la que presenta un mayor desplazamiento de la banda O 1s, alcanzando un valor de 1,4 eV.

En la Figura 5.3.2.3 c) se presentan la regiones Ce 3d para las muestras Mn-Ce (Na) Cu 7/3, 5/5, 3/7 y 0/10, y por integración de la componente  $u'''$  ubicada a 917,1 eV se realiza el cálculo de la cantidad relativa de  $Ce^{4+}$  presente en las muestras Mn-Ce (Na) Cu respecto de la muestra Mn-Ce (Na) Cu 0/10. En la Tabla 5.3.2.3 c) se muestran las proporciones relativas de  $Ce^{4+}$  en las diferentes muestras.

Tabla 5.3.2.3 c): Proporciones relativas de  $Ce^{4+}$  en las muestras Mn-Ce (Na) Cu.

Muestra	Relación $Ce^{4+}$
Mn-Ce (Na) Cu 3/7- 0/10	0,70
Mn-Ce (Na) Cu 5/5- 0/10	0,91
Mn-Ce (Na) Cu 7/3-0/10	0,69

De la Tabla 5.3.2.3 c) se observa nuevamente que la muestra 5/5 es en la que más se favorece el Cerio en estado 4+.

Además, del análisis de la región Mn 3s en la Tabla 5.2.2.3 d) se muestran los estados de oxidación promedio (EOP) del Manganeso en las muestras Mn-Ce (Na) Cu.

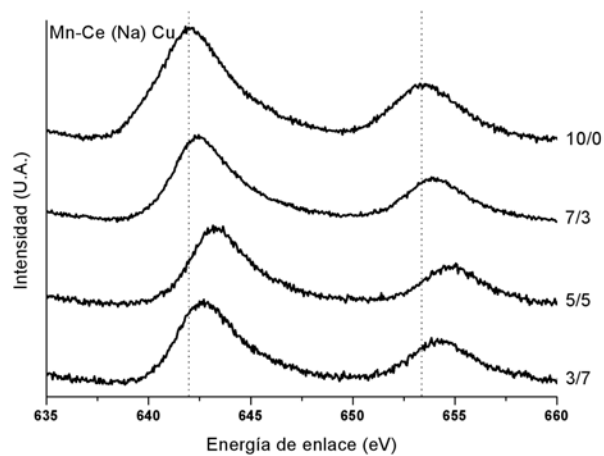
Tabla 5.3.2.3 d): Estado de oxidación promedio del Mn en las muestras Mn-Ce (Na) Cu.

Muestra	EOP
Mn-Ce (Na) Cu 10/0	3,62
Mn-Ce (Na) Cu 7/3	3,50
Mn-Ce (Na) Cu 5/5	3,86
Mn-Ce (Na) Cu 3/7	3,41

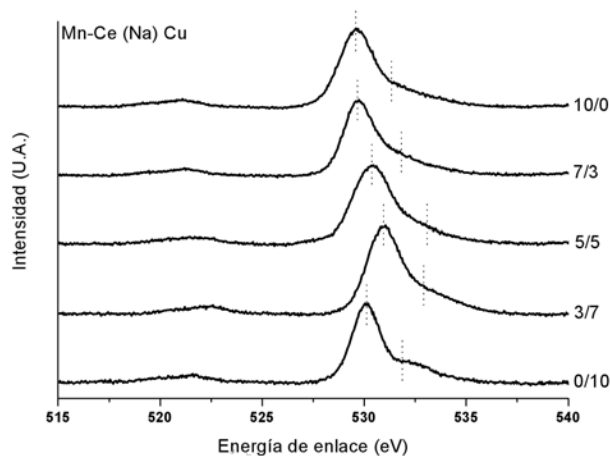
De la Tabla 5.3.2.3. d) se ve que el estado de oxidación promedio es fraccionario y está ubicado entre 3 y 4, lo cual indica la presencia de una mezcla de MnOx.

Finalmente en la Figura 5.3.2.3 d) se presentan las regiones Cu 2p para las muestras Mn-Ce (Na) Cu, en las 10/0, 7/3, 5/5, 3/7 y 0/10.

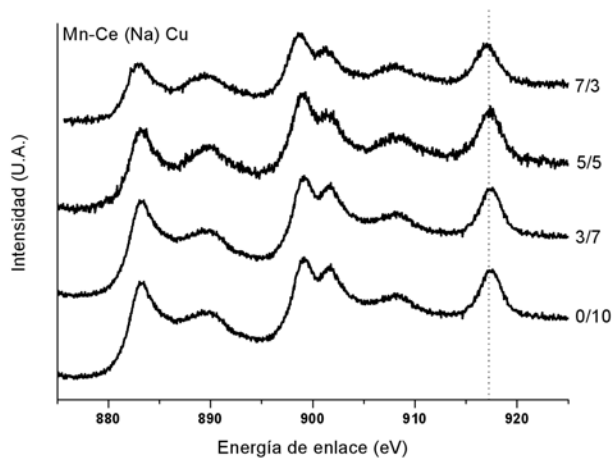
Figura 5.3.2.3: Espectros XPS correspondientes a la serie Mn-Ce (Na) Cu.



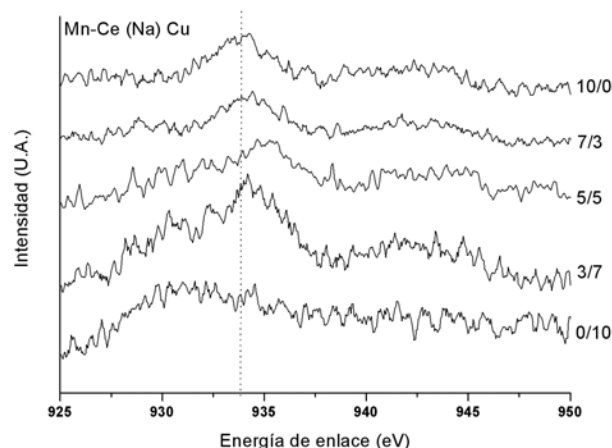
a) Región Mn 2p para las muestras Mn-Ce (Na) Cu.



b) Región O 1s para las muestras Mn-Ce (Na) Cu.



c) Región Ce 3d para las muestras Mn-Ce (Na) Cu.



d) Región Cu 2p para las muestras Mn-Ce (Na) Cu.

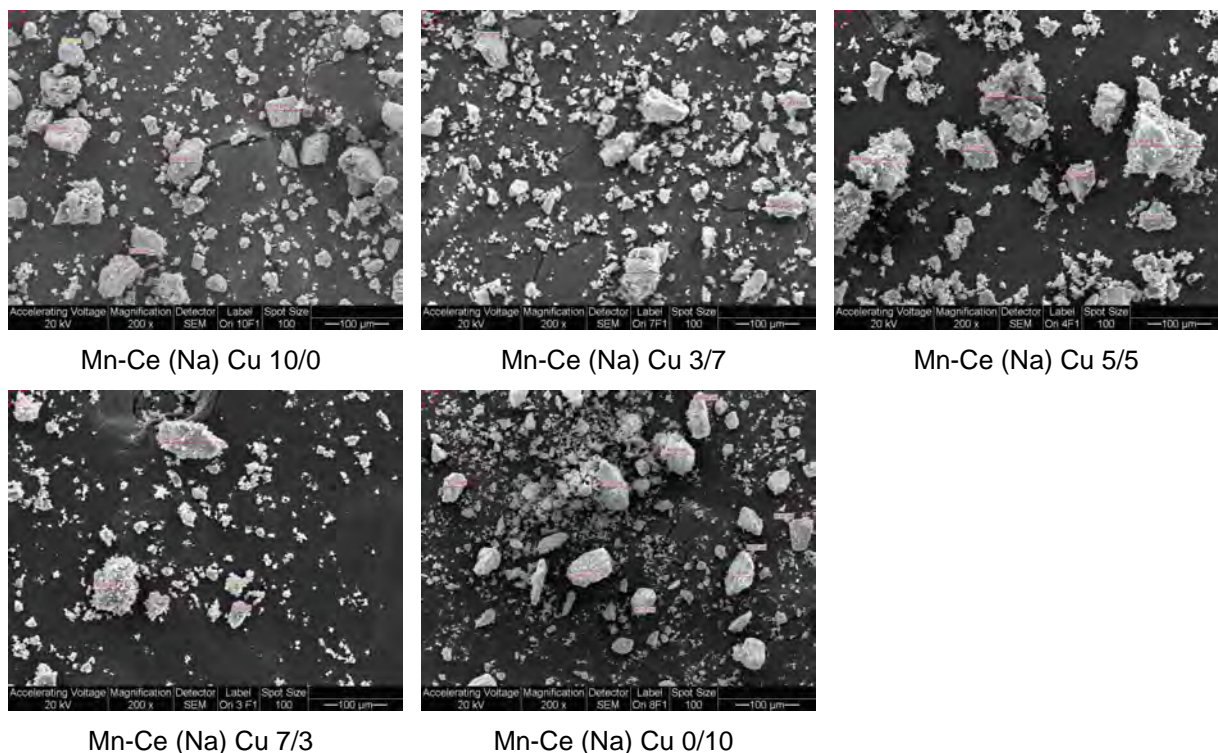
De la Figura 5.2.2.3 d) se observa una banda alrededor de 934 eV para las muestras Mn-Ce (Na) Cu 10/0, 7/3, 5/5 y 3/7 asociado a la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  [Parmigiani, 1992] [Liu, 1995] [Lamonier, 1996] y para la muestra Mn-Ce (Na) Cu 0/10 la banda se encuentra alrededor de 931 eV lo que se podría asociar a la presencia de  $\text{Cu}^{1+}$  [Deroubaix, 1992]. No es posible realizar una cuantificación ya que el pico es de muy baja resolución.

#### 5.3.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido, SEM

Las microfotografías a diferente magnificación se presentan a continuación. En la Figura 5.3.2.4.a) se presentan las microfotografías a una magnificación de 200x para todas las muestras de la serie Mn-Ce (Na) Cu y en la Figura 5.3.2.4 b) se muestran los mapeos a una magnificación de 1000x para las muestras Mn-Ce (Na) Cu 10/0, 7/3, 5/5, 3/7 y 0/10. En la Tabla 5.3.2.4 se muestran los datos correspondientes a la cuantificación EDS de las muestras de esta serie.

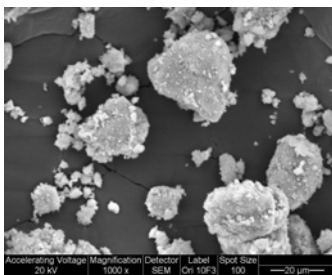


Figura 5.3.2.4 a): Microfotografías a 200x para las muestras Mn-Ce (Na) Cu.

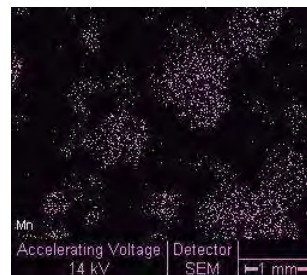


En la Figura 5.3.2.4 a) se presentan las microfotografías a una magnificación de 200x donde se observa que la morfología de los catalizadores Mn-Ce (Na) Cu consiste en aglomerados que aumentan su tamaño cuando se encuentran ambos metales presentes. Las partículas de mayor tamaño son las de las muestras Mn-Ce (Na) Cu 5/5 y 7/3 que alcanzan un tamaño máximo promedio de 80 μm, mientras que las muestras restantes cuentan con tamaño promedio de partícula de 60 μm.

Figura 5.3.2.4 b): Microfotografías a 600x y mapeos de las muestras Mn-Ce (Na) Cu.



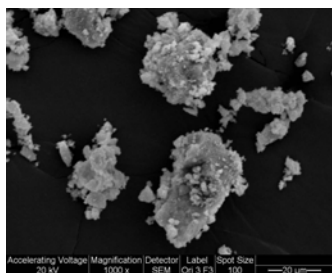
Mn-Ce(Na) Cu 10/0



Mapeo de Mn



Mapeo de Cu



Mn-Ce (Na) Cu 7/3



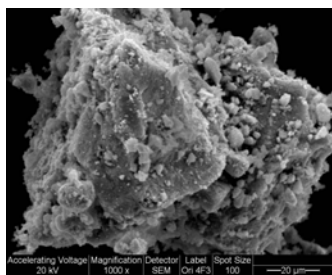
Mapeo de Ce



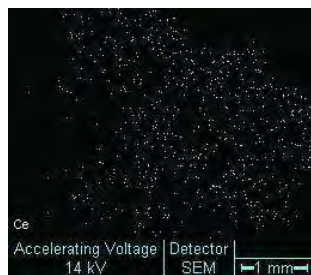
Mapeo de Mn



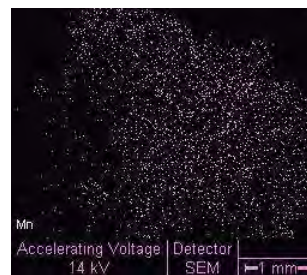
Mapeo de Cu



Mn-Ce (Na) Cu 5/5



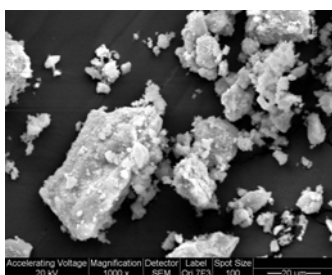
Mapeo de Ce



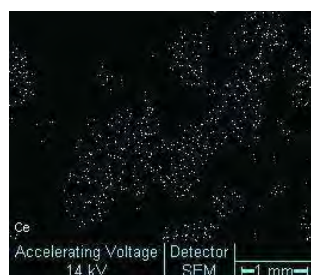
Mapeo de Mn



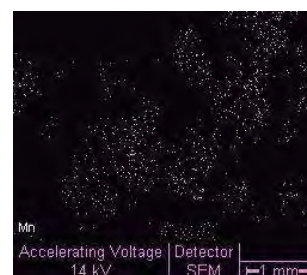
Mapeo de Cu



Mn-Ce (Na) Cu 3/7



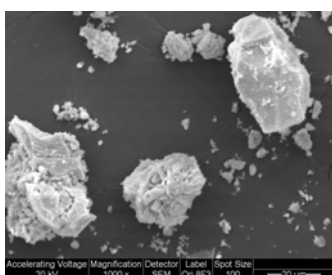
Mapeo de Ce



Mapeo de Mn



Mapeo de Cu



Mn-Ce (Na) Cu 0/10



Mapeo de Ce



Mapeo de Cu

De la Figura 5.3.2.4 b) se observa una distribución homogénea de la carga catiónica de Manganeso y de Cerio, por otro lado el Cobre se debe encontrar mayoritariamente dentro de la estructura o muy dispersado en la superficie de las partículas.

Tabla 5.3.2.4: Composiciones EDS para las muestras Mn-Ce (Na) Cu.

Nomenclatura	Wt% EDS	
	Mn	Ce
<b>Mn-Ce (Na) Cu 10/0</b>	-----	-----
<b>Mn-Ce (Na) Cu 7/3</b>	70,10	29,90
<b>Mn-Ce (Na) Cu 5/5</b>	54,10	45,90
<b>Mn-Ce (Na) Cu 3/7</b>	35,10	64,90
<b>Mn-Ce (Na) Cu 0/10</b>	-----	-----

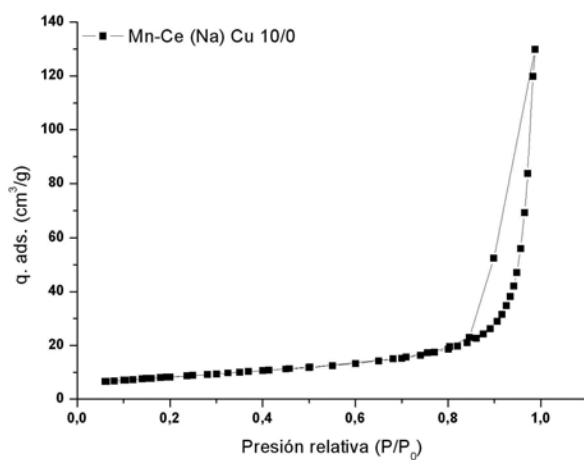
En la Tabla 5.3.2.4 se observa que el contenido de Manganeso y de Cerio es coincidente con el que se intentó obtener en la síntesis de los sólidos.

#### 5.3.2.5 Sortometría, BET

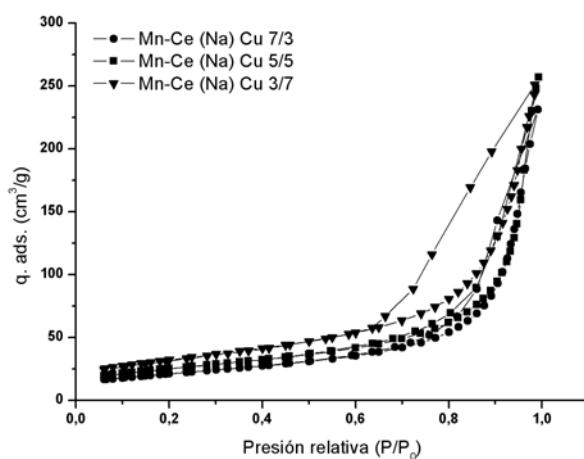
En la Figura 5.3.2.5 se presentan las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> para las muestras de la serie Mn-Ce (Na) Cu y en la Tabla 5.3.2.5 se muestran los valores de volumen, superficie específica, y tamaño de poro para las muestras de esta serie.

El análisis de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> revela una estructura mesoporosa similar a la observada para la serie Mn-Ce (Na).

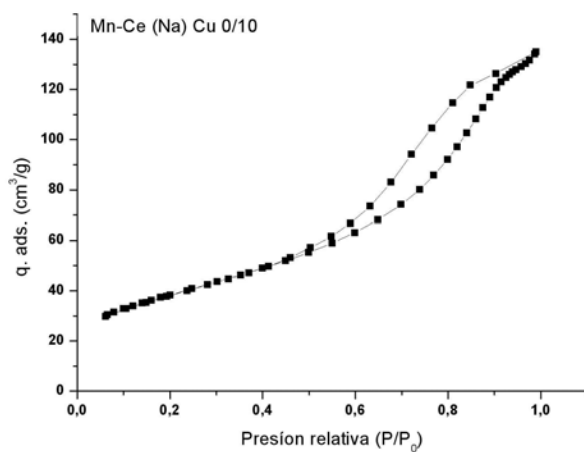
Figura 5.3.2.5: isothermas de adsorción de  $N_2$  para la serie Mn-Ce (Na) Cu.



a) Muestra Mn-Ce (Na) Cu 10/0.



b) Muestra Mn-Ce (Na) Cu 3/7, 5/5 y 7/3.



c) Muestra Mn-Ce (Na) Cu 0/10.

De la Figura 5.3.2.5 se observa que todas las isotermas corresponden en la clasificación de Brunauer a la Tipo 4, y las correspondientes a las muestras 7/3 y 3/7 son bastante similares entre si.

Tabla 5.3.2.5: Volumen, sup. específica y tamaño de poro para la serie Mn-Ce (Na) Cu.

Nombre	Vol. Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Sup. Esp. (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro(A)
<b>Mn-Ce (Na) Cu 10/0</b>	0,201	29	176
<b>Mn-Ce (Na) Cu 7/3</b>	0,367	77	173
<b>Mn-Ce (Na) Cu 5/5</b>	0,350	87	129
<b>Mn-Ce (Na) Cu 3/7</b>	0,389	115	121
<b>Mn-Ce (Na) Cu 0/10</b>	0,212	138	59

De la Tabla 5.3.2.5 se observa que esta serie de catalizadores presenta una estructura mesoporosa al igual que la serie precipitada con KOH y la no impregnada. Los resultados señalan que la superficie específica aumenta con el contenido de Cerio, el tamaño de poro disminuye y el volumen de poro alcanza un tamaño máximo para las muestras Mn-Ce (Na) Cu 7/3, 5/5 y 3/7.

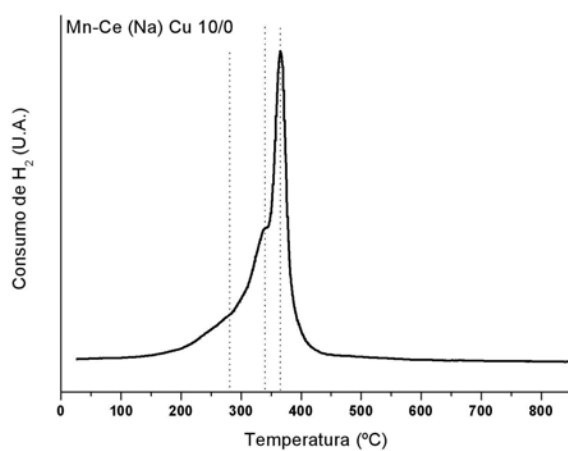
#### 5.3.2.6 Reducción a Temperatura Programada, TPR

En la Figura 5.3.2.6 a) se presenta el perfil de reducción para la muestra Mn-Ce (Na) Cu 10/0, donde se observa un pico de reducción a 365 °C con un hombro a 279 y otro a 340 °C donde el primer hombro esta asociado a la reducción de especies Cobre altamente dispersadas no detectadas por DRX, el segundo a CuO en el bulk y el pico a la reducción de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un perfil de reducción similar se obtiene cuando la espinela se obtiene por co-precipitación de nitratos en amoníaco [Tanaka, 2003].

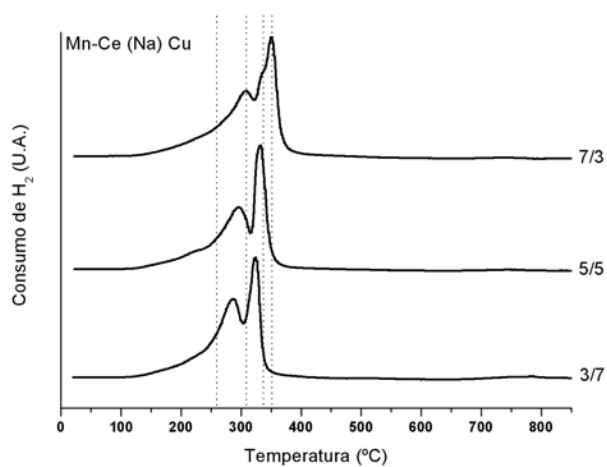
En la Figura 5.3.2.6 b) se presentan los perfiles de reducción para las muestras Mn-Ce (Na) Cu de composición intermedia. En todos ellos se distinguen un primer pico con un hombro y un segundo pico, asociados al Cobre altamente dispersado, al Cobre en el bulk y a la reducción del Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y con el incremento de Ce se observa una disminución en la temperatura de reducción.

En la Figura 5.3.2.6 c) se presenta el perfil de reducción para la muestra Mn-Ce (Na) Cu 0/10, donde se observa un solapamiento de dos picos cuyos máximos están muy cercanos entre si, uno a 299 °C y otro a 348 °C con un hombro a 429 °C y finalmente otro pico a 763 °C indicando la existencia de dos especies de CuO, una representada por partículas pequeñas altamente dispersadas y otra consistente en grandes partículas que forman una masa [Xiaoyuan, 2001] además de un hombro asociado al primer pico del CeO<sub>2</sub> y el último pico característico del CeO<sub>2</sub> asociado a la reducción del bulk. En la Tabla 5.3.2.6 se muestran las temperaturas de reducción para cada una de las muestras de esta serie.

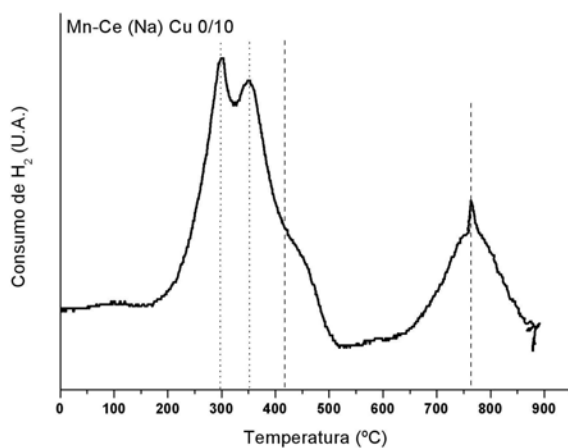
Figura 5.3.2.6: Perfiles de reducción para la serie Mn-Ce (Na) Cu.



a) Muestra Mn-Ce (Na) Cu 10/0.



b) Muestras Mn-Ce (Na) Cu 7/3, 5/5 y 3/7.



c) Muestra Mn-Ce (Na) Cu 0/10.

Tabla 5.3.2.6: Temperatura de reducción para las muestras de la serie Mn-Ce (Na) Cu.

Muestra	Temp. de reducción (C°)
Mn-Ce (Na) Cu 10/0	h 279 h 343 365
Mn-Ce (Na) Cu 7/3	h 237 306 351
Mn-Ce (Na) Cu 5/5	h 234 294 332
Mn-Ce (Na) Cu 3/7	h 234 287 324
Mn-Ce (Na) Cu 0/10	299 348 h 429 763

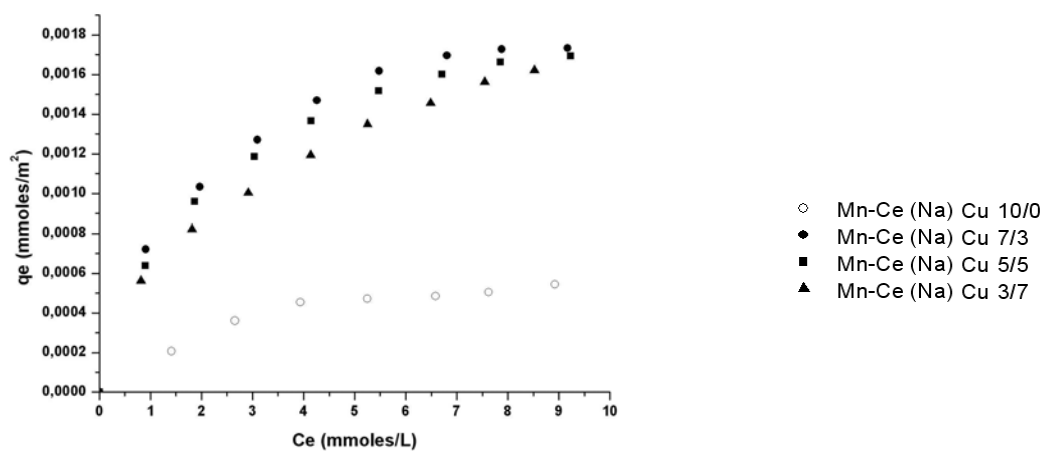
De la Tabla 5.3.2.6 se observa que las muestras Mn-Ce (Na) (Cu) presentan un mayor corrimiento hacia menores temperaturas en el siguiente orden: 3/7, 5/5 y 7/3.

### 5.3.2.7 Adsorción de fenol

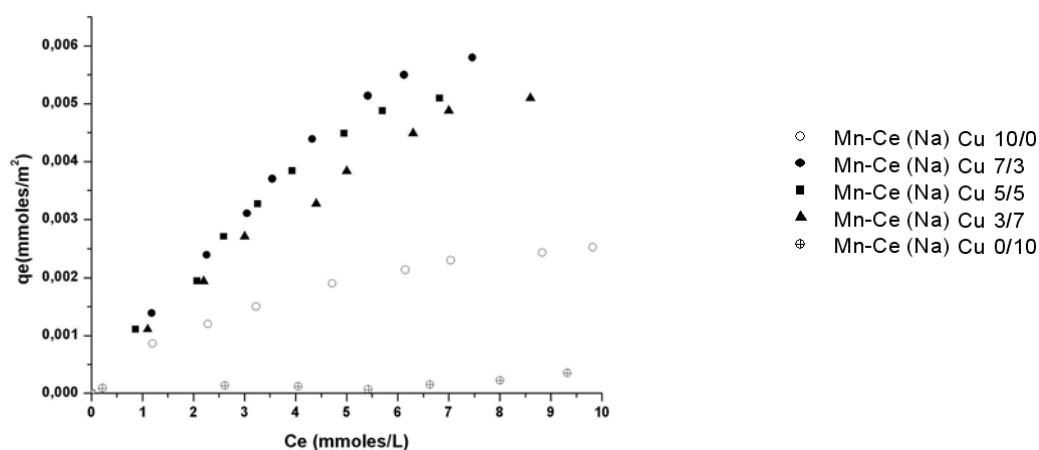
En la Figura 5.3.2.7 a) y b) se presentan las isotermas de adsorción de Fenol para la serie Mn-Ce (Na) Cu a 25 °C y 50 °C respectivamente, en las Tablas 5.3.2.7 a) y b) se muestran los valores de las constantes calculadas para cada uno de los modelos como así también los factores de correlación lineal para ambas temperaturas. Finalmente en las Tablas 5.3.2.7 c) y d) se muestran los valores de las constantes termodinámicas considerando la adsorción de Fenol en modo horizontal ( $K^0_h$ ) y en modo vertical ( $K^0_v$ ), como así también los valores de  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  para cada una de las muestras a ambas temperaturas.

A diferencia de la serie co-precipitada en KOH y la serie no impregnada, todas las muestras de esta serie presentan capacidad de adsorción a 50°C, y la muestra Mn-Ce (Na) Cu 10/0 a 25 °C también es activa, lo que se puede asociar a la presencia de Cobre.

Figura 5.3.2.7: Isotermas de adsorción de fenol para la serie Mn-Ce (Na) Cu.



a) serie Mn-Ce (Na) Cu a 25°C.



b) serie Mn-Ce (Na) Cu a 50°C.

De la Figura 5.3.2.7 se observa un comportamiento similar a las otras dos, donde los sólidos más activos son los que se encuentran en relaciones 7/3, 5/5 y 3/7.

Tabla 5.3.2.7 a): Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (Na) Cu a 25°C.

Muestra	$K_a$ (L/mmol)	$q_m$ (mmol/m <sup>2</sup> )	$r^2$	$K_F$	$n_F$	$r^2$
Mn-Ce (Na) Cu 10/0	0,9667	$5,68 \cdot 10^{-4}$	0,999	$2,6 \cdot 10^{-4}$	3,0	0,998
Mn-Ce (Na) Cu 7/3	0,5177	$2,14 \cdot 10^{-3}$	0,998	$3,94 \cdot 10^{-4}$	2,6	0,988
Mn-Ce (Na) Cu 5/5	0,4539	$2,11 \cdot 10^{-3}$	0,999	$4,29 \cdot 10^{-2}$	2,4	0,989
Mn-Ce (Na) Cu 3/7	0,3559	$2,11 \cdot 10^{-3}$	0,993	0.04052	2,2	0,999
Mn-Ce (Na) Cu 0/10	-----	-----	-----	-----	-----	-----



Tabla 5.3.2.7 b): Constantes de los modelos de adsorción de la serie Mn-Ce (Na) Cu a 50 °C.

Muestra	Ka (L/mmol)	qm (mmol/m <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n <sub>F</sub>	r <sup>2</sup>
Mn-Ce (Na) Cu 10/0	0,2336	3,63*10 <sup>-3</sup>	0,997	7,74*10 <sup>-4</sup>	1,8	0,999
Mn-Ce (Na) Cu 7/3	0,0877	0,0147	0,999	1,21*10 <sup>-3</sup>	1,2	0,998
Mn-Ce (Na) Cu 5/5	0,1047	0,0130	0,995	1,26*10 <sup>-3</sup>	1,3	0,999
Mn-Ce (Na) Cu 3/7	0,0884	0,0127	0,996	1,05*10 <sup>-3</sup>	1,3	0,997
Mn-Ce (Na) Cu 0/10	-----	-----	-----	-----	-----	-----

De las Tablas 5.3.2.7 a) y b) se observa que para todas las muestras a ambas temperaturas el factor de separación indica que el proceso es favorable. Se destaca que la muestra Mn-Ce (Na) Cu 0/10 adsorbe dentro del rango de error del experimento a 25 °C y a 50 °C hay bastante dispersión de los datos por lo cual no se expusieron los valores de las constantes en la tabla.

Tabla 5.3.2.7 c): Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (Na) Cu a 25 °C.

Muestra	K <sup>0</sup> h(25°C)	K <sup>0</sup> v(25°C)	ΔG <sup>0</sup> (KJ/mol)	ΔH <sup>0</sup> (KJ/mol)	ΔS <sup>0</sup> (KJ/°K mol)
Mn-Ce(Na)Cu 10/0	6,65	6,69	-4,69	5,27	0,03342
Mn-Ce(Na) Cu 7/3	8,11	8,20	-5,18	1,69	0,02305
Mn-Ce (Na) Cu 5/5	8,20	8,30	-5,21	1,22	0,02158
Mn-Ce (Na) Cu 3/7	7,66	7,79	-5,04	2,95	0,02681

Tabla 5.3.2.7 d): Parámetros termodinámicos de la serie Mn-Ce (Na) Cu a 50 °C.

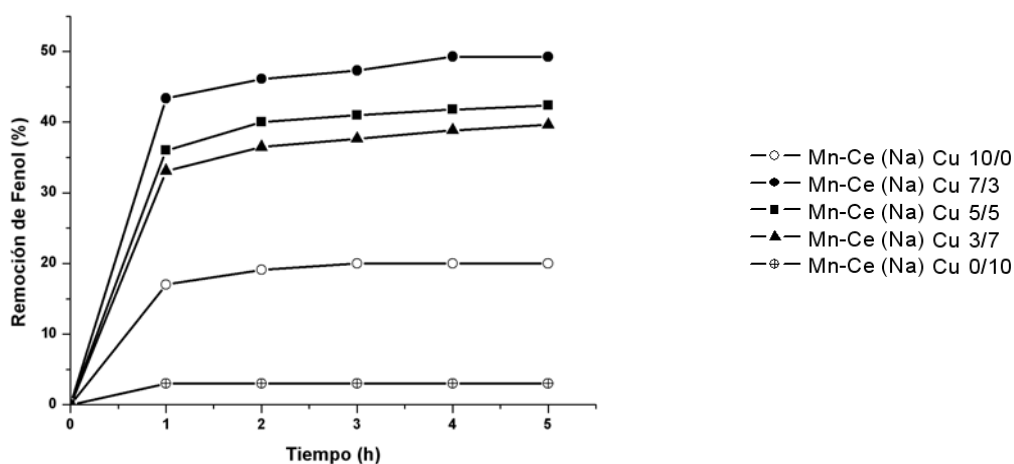
Muestra	K <sup>0</sup> h(50°C)	K <sup>0</sup> v(50°C)	ΔG <sup>0</sup> (KJ/mol)	ΔH <sup>0</sup> (KJ/mol)	ΔS <sup>0</sup> (KJ/°K mol)
Mn-Ce(Na)Cu 10/0	7,84	7,93	-5,53	5,27	0,03344
Mn-Ce(Na) Cu 7/3	8,55	8,34	-5,76	1,69	0,02307
Mn-Ce (Na) Cu 5/5	8,52	8,41	-5,75	1,22	0,02158
Mn-Ce (Na) Cu 3/7	8,40	8,23	-5,71	2,95	0,02681
Mn-Ce(Na)Cu 0/10	3,98	3,96	-3,71	-----	-----

De las Tablas 5.3.2.7 c) y 5.3.2.7 d) se ve que a 25 °C y a 50 °C los valores de las constantes considerando la adsorción de Fenol en modo horizontal y vertical difieren como máximo en un 2 %, por lo cual para la realización de los cálculos de ΔG<sup>0</sup>, ΔH<sup>0</sup> y ΔS<sup>0</sup> se tomó el valor de K<sup>0</sup> h. Nuevamente el proceso resulta endotérmico y un cambio positivo en la entropía indica una aleatoriedad en la interfase de adsorción.

### 5.3.3 Actividad catalítica

En la Figura 5.2.3 se presenta el gráfico de remoción porcentual en función del tiempo para las muestras de la serie Mn-Ce (Na) Cu y en la Tabla 5.3.3 se muestran las remociones específicas para cada una de las muestras de la serie Mn-Ce (Na) Cu luego de 5 horas de reacción.

Figura 5.3.3: Remoción porcentual de fenol a 100°C.



De la Figura 5.3.3 se observa que la remoción de fenol para la serie Mn-Ce (Na) Cu difiere bastante de la que presenta la serie Mn-Ce (K) y de la serie sin impregnar. El orden de las curvas de conversión coincide con el de la capacidad de adsorción, el sólido más activo es el Mn-Ce (Na) Cu 7/3 seguido por las muestras 5/5, 3/7, 10/0 y 0/10.

Tabla 5.2.3: Remociones específicas a las 5 hs de reacción.

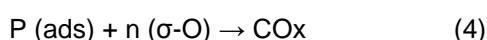
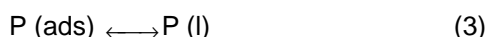
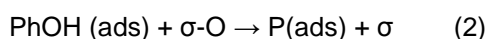
Muestra	Remoc. Espec.
Mn-Ce (Na) Cu 10/0	0,69
Mn-Ce (Na) Cu 7/3	0,65
Mn-Ce (Na) Cu 5/5	0,48
Mn-Ce (Na) Cu 3/7	0,35
Mn-Ce (Na) Cu 0/10	0,02

De la Tabla 5.2.3 se observa el siguiente orden de conversión específica para la Mn-Ce (Na) Cu: 7/3, 10/0, 5/5, 3/7 y 0/10.

## Parte 4: Estudio del mecanismo de adsorción del fenol

### 5.4.1 Estudio DRIFTS

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación es el de analizar la primera etapa del proceso de adsorción-oxidación que ocurre sobre la superficie de los catalizadores en la eliminación de Fenol en agua. En tal sentido a partir de estudios cinéticos se ha propuesto que este proceso ocurre en cinco etapas que involucran la adsorción física y la posterior interacción química del fenol con la superficie como se muestra a continuación:

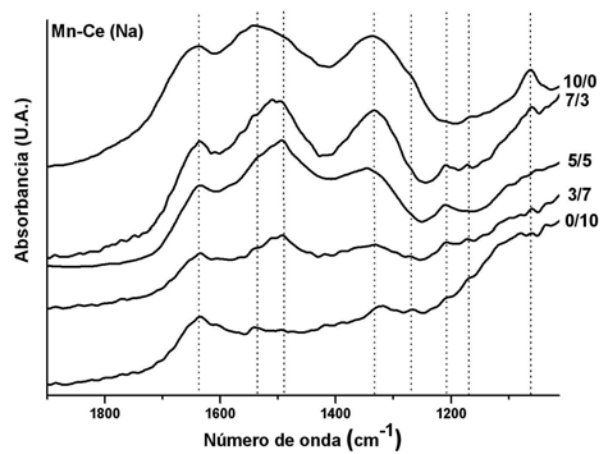


donde P es un producto intermediario del proceso,  $\sigma\text{-O}$  y  $\sigma$  son los sitios oxidado y reducido respectivamente. Este proceso necesariamente debe ser redox promovido por la transferencia de carga M-O y donde esa transferencia da lugar a la formación de distintas especies reactivas tales como  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  [Arena, 2007].

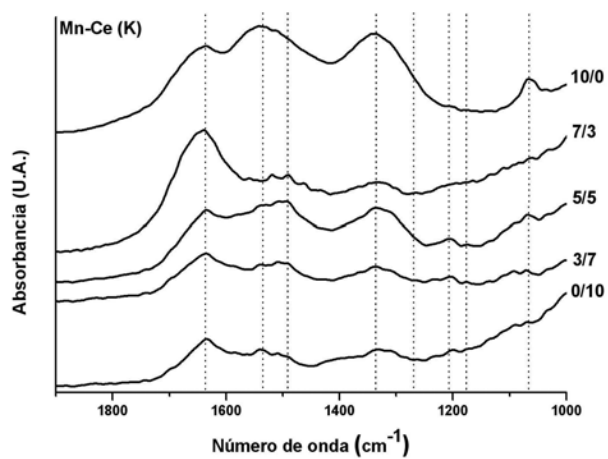
Las condiciones operativas de esta Tesis como se ha descripto en el Capítulo 4, son mucho menos severas que las encontradas en bibliografía, razón por la cual se observan las etapas (1) y (2) sin detectarse los productos de oxidación parcial de Fenol (Hidroquinona, Acido acético, etc.) que son detectados en condiciones de presión y temperatura elevadas. Mediante la técnica DRIFTS ha sido posible el análisis de las especies adsorbidas sobre los distintos sistemas catalíticos luego de 5 horas de reacción. En la Figura 5.4.1 a) se presentan los espectros DRIFT de Fenol adsorbido sobre cada uno de los sólidos de las tres series.

Las principales bandas que se observan se ubican entre  $1100$  y  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . La banda ubicada a  $1633 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a las tensiones  $\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático fuera del plano de adsorción [Scirka, 1996], la banda a  $1530 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a la vibración del anillo, mientras la que se encuentra en la zona de  $1490 \text{ cm}^{-1}$  podría ser debida a la formación de un carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) o bien a la tensión  $\text{C}=\text{C}$ , la ubicada a  $1330 \text{ cm}^{-1}$  esta asociada a la vibración OH de Fenol [Kim, 2005] y la que se encuentra a  $1210 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a la vibración del C-O del Fenol respectivamente. En esta región sólo la serie Mn-Ce (Na) presenta una banda a  $1270 \text{ cm}^{-1}$  la cual es asignada al stretching C-O de un grupo fenóxido. Finalmente también para esta serie se observa una banda a  $1170 \text{ cm}^{-1}$  la cual es asignada a un grupo carboxilato adsorbido y otra banda a  $1060 \text{ cm}^{-1}$  que según algunos autores podría ser un grupo fenolato [Araña, 2001].

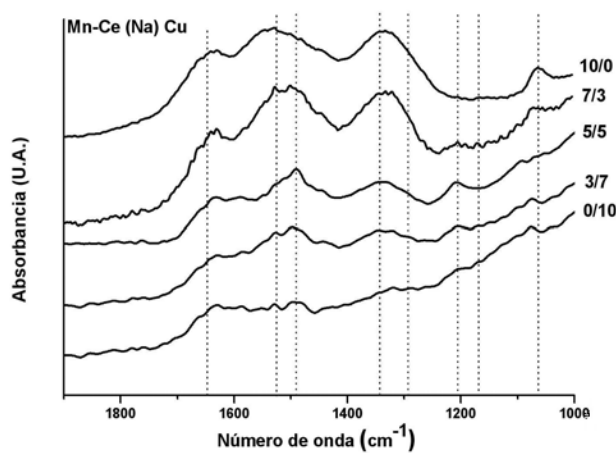
Figura 5.4.1 a): Espectros DRIFT de fenol adsorbido para las tres series Mn-Ce.



Serie Mn-Ce (Na)



Serie Mn-Ce (K)

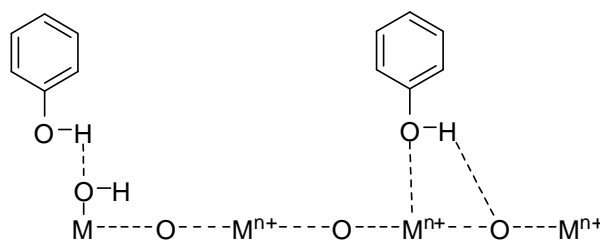


Serie Mn-Ce(Na)

El análisis de estas bandas permite sugerir que las dos primeras etapas propuestas en bibliografía, dan lugar a la formación de una especie fenol adsorbida con el grupo aromático fuera del plano, es decir en posición vertical o ligeramente vertical donde el fenol interaccionaría con el sólido por medio de la fisisorción y/o quimisorción y luego la formación de un grupo fenolato, que por interacción con  $M^{n+}$ ,  $OH^-$  y  $O^{2-}$  vecinos podría dar lugar al proceso de oxidación.

A partir de esto podemos postular que el fenol interacciona mediante fuerzas electrostáticas débiles por medio del  $H^+$  del oxhidrilo fenólico con una especie  $OH$  del sólido y por otro lado por medio del  $H^+$  del grupo  $OH$  del fenol puede interaccionar con un  $O$  de red cercano a un catión formando un  $OH$  superficial y el grupo fenóxido o fenolato quedar enlazado a un catión. En la Figura 5.4.1 b) se presentan los esquemas de las dos interacciones propuestas del fenol con la superficie.

Figura 5.4.1 b): Esquema de las interacciones fenol-superficie propuestas.



Los resultados de DRIFTS permitieron proponer un posible mecanismo de interacción y mediante cálculos teóricos se corroboró el mismo a partir de un trabajo en colaboración con el Departamento de Ingeniería Química de la UBA.

#### 5.4.2 Cálculos Teóricos

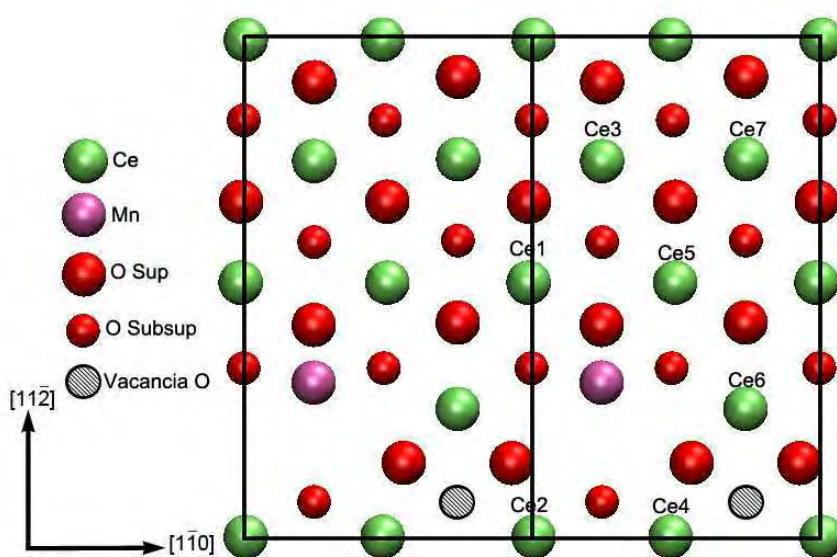
Los cálculos periódicos de energía se efectuaron aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT), implementada con el código Viena Ab-initio Simulation Package (VASP) [Kresse, 1993]. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron con la aproximación GGA, usando el funcional PBE. Los electrones del core se trataron con la aproximación de ondas aumentadas proyectadas (PAW). Como electrones de valencia se tomaron los Ce (5s), (5p), (5d), (4f) y (6s), O (2s) y (2p), y Mn (3d) y (4s).

El modelo de la solución sólida  $CeO_2-MnO_2$  empleado en los cálculos químico-cuánticos, corresponde a un dopado del  $CeO_2$  con 12,5% de Mn y consiste en una supercelda de  $2 \times 2 \times 2$  celdas unidad  $CeO_2$ .

En primer lugar se realizaron cálculos bulk para encontrar el valor óptimo del parámetro de red la estructura tipo fluorita del  $CeO_2$  dopado con 12,5% de Mn. El valor obtenido de 5,46 Å es levemente inferior al del  $CeO_2$  (5,49 Å), en concordancia con el menor radio iónico del catión dopante. Estos resultados indican que el Mn se inserta fácilmente dentro de la red del  $CeO_2$ , sustituyendo Ce.

Luego se estudió la influencia del dopado con Mn en la formación de vacancias aniónicas en las soluciones sólidas  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ . Los cálculos muestran valores negativos de la energía de formación de defectos de O en la supercelda modelada, indicando la generación espontánea de los mismos. Esta tendencia, que no se observa en el  $\text{CeO}_2$  puro, se debería al efecto sinérgico  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ . Con esto, el modelo adoptado para el sólido no-estequiométrico, se corresponde con la fórmula  $\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}$ , mientras que la superficie catalítica se generó mediante el clivaje del mismo con el plano ideal (111), y se retuvo una capa extra de átomos de oxígeno. En la Figura 5.4.2 a) un esquema de la superficie catalítica  $\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}$  (111).

Figura 5.4.2 a): Esquema de la superficie  $\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}$  (111).



La superficie catalítica se simuló entonces con una supercelda formada por 12 capas de átomos Ce, Mn y O, y un vacío de aproximadamente 18 Å. Este slab fue optimizado con respecto a las posiciones atómicas, manteniendo fijo el parámetro de red. Para ello, se relajaron las coordenadas atómicas de los iones Ce, Mn y O, hasta que las fuerzas sobre cada átomo resultaron menores que 0,02 eV/Å. Para la convergencia de la energía total del sistema se empleó una tolerancia de  $10^{-4}$  eV.

La energía de adsorción del fenol sobre la superficie  $\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}(111)$  se evaluó como:

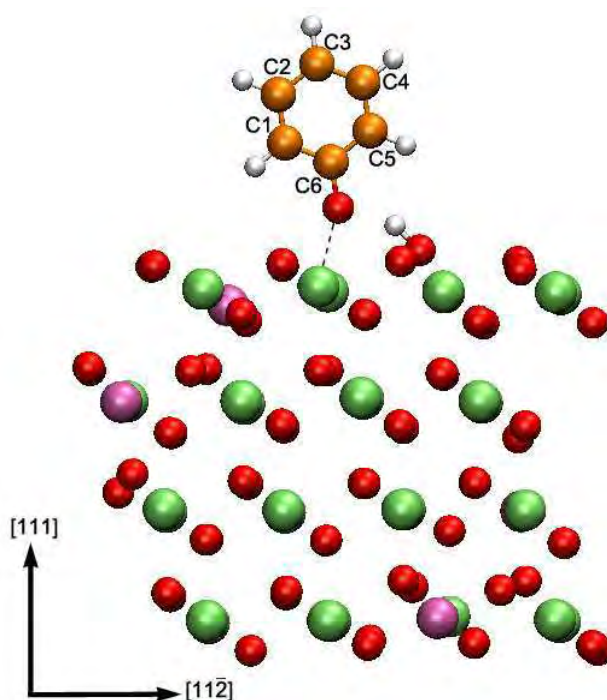
$$\Delta E_{\text{ads, fenol}} = E[\text{Fenol}/\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}(111)] - E[\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}(111)] - E[\text{Fenol}].$$

donde  $E[\text{Fenol}/\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}(111)]$  corresponde al valor de energía del slab  $\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}(111)$  con una molécula de fenol adsorbido en la superficie.

$E[\text{Ce}_{0,875}\text{Mn}_{0,125}\text{O}_{1,9375}(111)]$  corresponde a la energía del slab limpio, y  $E[\text{Fenol}]$  es el valor de energía calculado para la molécula de fenol optimizada en el vacío. Con esto, un valor negativo de  $\Delta E_{\text{ads, fenol}}$  indica que el proceso es favorable.

Como consecuencia de la interacción preferencial fenol-Ce5, en posición vertical, el H del (OH)fenol se enlazó a un O superficial:  $d(\text{Hfenol-O}_{\text{sup}})=1\text{\AA}$ . A su vez el enlace (OH)fenol se alargó 74% ( $d(\text{OH})_{\text{fenol}}=1,69\text{\AA}$ ), debilitándose fuertemente. Por otro lado el anillo aromático se enlazó al Ce5 a través del Ofenol, sin sufrir deformaciones. Significativamente, la distancia Ofenol-Ce5 ( $2,32\text{\AA}$ ) resultó similar a la de los enlaces superficiales O-Ce en el  $\text{CeO}_2$  sin dopar ( $2,37\text{\AA}$ ). En la Figura 5.4.2 b) se presenta la estructura óptima obtenida para la adsorción de fenol en el sólido modelado.

Figura 5.4.2 b): Estructura óptima obtenida para la adsorción de fenol.

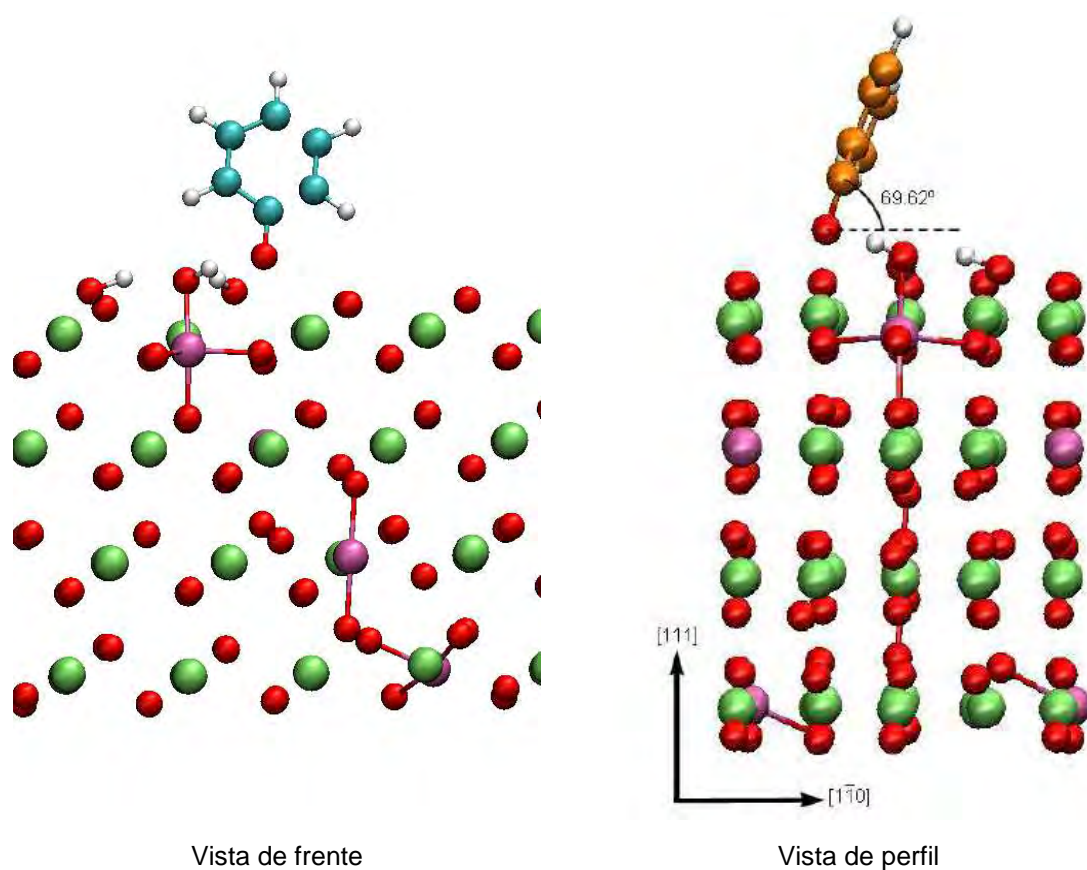


Como puede apreciarse la formación de un OH ( $\text{Hfenol-O}_{\text{sup}}$ ) y de una especie fenolato adsorbida sobre un catión metálico, coincide con los resultados del estudio DRIFTS. Asimismo los resultados muestran una importante participación de los cationes Ce vecinos al dopante Mn, en la interacción del fenol sobre los sólidos Ce-Mn-O. Este fenómeno podría asociarse con la transferencia de carga M-O antes mencionada.

El sistema se halla en un medio acuoso entonces se realizaron los cálculos teniendo en cuenta el medio, de esta manera se observa que el agua se disocia en  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  sobre un  $\text{O}^\circ$  y un  $\text{Mn}^{3+}$  de la superficie. Por su parte el fenol interacciona de la misma manera indicada más arriba, es decir por medio del (OH)fenol pero con un ángulo de  $69,62^\circ$  respecto de la superficie del catalizador. Esta inclinación le podría permitir interaccionar al anillo, con OH superficiales

que originan la desestabilización de los enlaces en la molécula de fenol dando lugar a la formación de productos parciales de oxidación como se puede ver en la Figura 5.4.2.c).

Figura 5.4.2 c): Estructura óptima obtenida para la adsorción de fenol en medio acuoso.





## Parte 5: Discusión

En las distintas familias de catalizadores preparados por la técnica de co-precipitación, existe una importante influencia sobre la actividad catalítica del agente precipitante como así también de la sal impregnada, lo cual se evidencia mediante las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

Del estudio por DRX se observa para la serie Mn-Ce (Na) que al incrementar el contenido de Cerio en la muestra, los picos de difracción de la Cerianita se hacen más distinguibles y con el incremento de Manganeso estos picos se desplazan hacia mayores ángulos, lo que sugiere la formación de una solución sólida. Para la serie Mn-Ce (K) ocurre algo similar respecto al desplazamiento de los picos, aunque esta vez con el incremento de Cerio en las muestras, los picos de difracción de  $\text{MnO}_x$  no pierden intensidad frente a los de la Cerianita, lo que está relacionado con la fuerte “predilección” del K por el Mn que hasta provoca la aparición de Criptomelano además de las fases  $\text{MnO}_x$  que se identificaron para la serie co-precipitada con NaOH y que también están presentes en esta serie [Abecassis-Wolfovich, 2005]. La formación de la solución sólida se origina a partir de la incorporación de  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r = 0,065 \text{ nm}$ ) a la red de  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $r = 0,095 \text{ nm}$ ) debido, como se puede ver, a que los radios iónicos son bastante similares. Para la serie Mn-Ce (Na) Cu se identifica en la muestra 10/0 una espinela de Cu además de los  $\text{MnO}_x$  reportados en las muestras de las otras series. Finalmente, para las muestras 0/10 de todas las series, la única fase presente es  $\text{CeO}_2$  con estructura Fluorita.

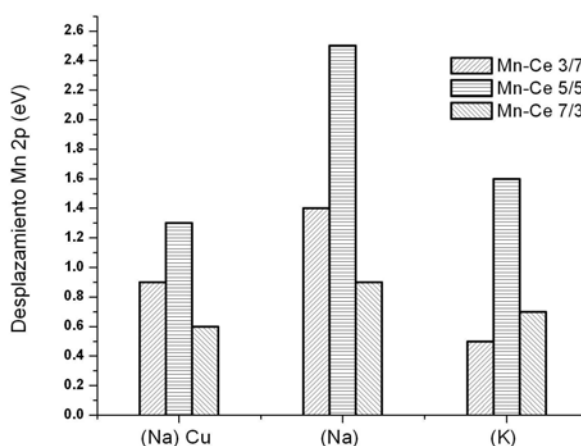
A partir del análisis por FTIR se confirma la presencia de  $\text{Mn}^{3+}$  para la serie Mn-Ce (K) porque se observan las bandas de vibración Mn-O-H además de las bandas asociadas a las tensiones asimétricas O-Mn-O, siendo las últimas las únicas bandas presentes en las series Mn-Ce (Na) y Mn-Ce (Na) Cu. Para las muestras 0/10 de las tres series, sólo se observan las bandas asociadas a las tensiones O-Ce-O y O-Ce-OH. Además, se observa un importante corrimiento de las bandas asignadas a la tensión O-Mn-O para las muestras 7/3, 5/5 y 3/7 de las series con y sin impregnación, alcanzando valores máximos para la serie impregnada, respecto de la serie co-precipitada con KOH, esto indicaría una distorsión del octaedro  $\text{MnO}_6$  que se traduce en un aumento de la movilidad electrónica y de la actividad catalítica para las dos primeras series [Ananth, 1998].

Mediante el estudio por XPS se confirma la presencia de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , ya que el estado de oxidación promedio (EOP) se encuentra entre estos dos valores para las muestras 10/0, 7/3, 5/5 y 3/7 de todas las series, acercándose al estado  $\text{Mn}^{3+}$  con el incremento de Cerio. Además es la relación 5/5 entre todas las muestras que contienen simultáneamente Mn y Ce, la que presenta un mayor EOP, este alcanza su valor máximo en la muestra Mn-Ce (Na) Cu 5/5, lo que sugiere que este metal incorporado a la matriz Mn-Ce-O estabiliza el estado  $\text{Mn}^{4+}$  debido a diferentes procesos de transferencia de carga [Li, 2001].

Estos resultados señalan que los sólidos preparados son potencialmente buenos catalizadores para la eliminación de compuestos orgánicos debido a la presencia de un EOP de Mn entre 3+ y 4+ que generan oxígenos de red lábiles [Peluso, 2007][Shi, 2007][Qi, 2004].

Si comparamos los espectros XPS de las regiones Mn 2p y Ce 3d (916,5 eV) vemos que existe un desplazamiento químico para el Mn y no para el Ce. Esto significa que el Ce modifica el entorno del Mn, pero que el Mn no afecta el entorno del Ce, este desplazamiento de la banda Mn 2p es causado por la fuerte interacción Mn-Ce [Tang, 2006] [Qi, 2004]. En la Figura 5.5 a) se muestran los desplazamientos Mn 2p para las muestras 3/7, 5/5 y 7/3 de cada una de las series.

Figura 5.5 a): Desplazamientos Mn 2p para las muestras 3/7, 5/5 y 7/3.



De la Figura 5.5 a) puede verse que la serie Mn-Ce (Na) presenta el mayor desplazamiento. Con la impregnación con Cu, aunque disminuye dicho desplazamiento químico, se observa la misma tendencia. En la serie Mn-Ce (K) se invierte el comportamiento de las muestras 3/7 y 7/3 respecto de las otras dos series. Para todas las series, los sólidos 5/5 presentan el mayor desplazamiento químico de energía de enlace, lo que sugiere que la interacción máxima está influenciada por la cantidad de Mn y Ce, el agente precipitante y por la impregnación con Cu.

El análisis de la banda O 1s del espectro XPS, indica para todas las muestras, una mayor proporción de los  $O_{\alpha}$  asociados a  $O^{2-}$  de la red, que alcanza un máximo para las muestras 5/5 de las series sin impregnar y disminuye con el contenido de Cerio, lo cual puede deberse a la fuerte interacción Mn-Ce y que al aumentar la cantidad de Cerio se forman enlaces de baja coordinación tipo  $O_{\beta}$  [Larachi, 2002]. La relación máxima se encuentran para la muestra 7/3 de la serie impregnada. Sin embargo, es la presencia de ambas especies oxígeno la responsable de que estos sistemas sean capaces de adsorber y oxidar contaminantes orgánicos a partir de procesos de transferencia electrónica.

El estudio de la región Ce 3d del espectro XPS indica la presencia de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ , evidenciado por la aparición de las tres envolventes, la presencia  $\text{Ce}^{4+}$  es mínima en las series Mn-Ce (Na) y (K) para la relación 5/5 y aumenta para la relación 3/7 alcanzando un valor máximo en la serie co-precipitada con KOH. Sin embargo, es la relación 5/5 la que presenta un máximo de  $\text{Ce}^{4+}$  en la serie Mn-Ce (Cu).

El análisis SEM muestra que en general, la incorporación de Cerio en las muestras provoca un aumento del tamaño de partícula, y a la magnificación adecuada se observa la morfología globular típica de los MnOx, cuando el contenido de este metal es importante en la matriz.

A partir del estudio EDS se observa para todas las muestras una distribución homogénea de la carga catiónica y para la serie impregnada con Cu, se infiere que este metal se encuentra muy disperso en la superficie o dentro de la estructura. De la cuantificación se ve que los sólidos co-precipitados en NaOH y los posteriormente impregnados con Cu, presentan una relación porcentual Mn-Ce cercana a la de la composición química preparada, mientras que para los sólidos co-precipitados en KOH se observa que la relación porcentual de Mn-Ce se mantiene en valores elevados similares, este fenómeno puede estar relacionado con la formación de Criptomelano, óxido de Mn donde el K puede ubicarse en su interior, estructura que impide la migración del Ce al interior del sólido [Abecassis-Wolfovich, 2005].

El análisis BET muestra que la superficie específica de los sólidos aumenta con el contenido de Ce, salvo en el caso del K que presenta un mínimo en el sólido 3/7.

Mediante TPR se observa para las muestras co-precipitadas con NaOH y con KOH la presencia de dos picos, de la temperatura de reducción del primero surge la presencia de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , y de la integración de ambos picos se ve que se trata de una mezcla de MnOx. Además para la serie Mn-Ce (K) se observa un hombro asociado a la presencia de  $\text{MnO}_2$ . Al incorporar Ce a las muestras, en todos los casos se observa una disminución de la temperatura de reducción, lo que indica que el sistema mejora sus propiedades redox por el aumento de la movilidad de Oxígeno pero cuando se alcanza la relación 3/7 se observa un comportamiento diferente. En lugar de disminuir la temperatura de reducción con el incremento de Ce, se observa un aumento de la misma, que en la serie Mn-Ce (K) alcanza un valor máximo. Este fenómeno sugiere, que la función principal de potasio en el sistema Mn-Ce es de interactuar con la matriz a partir de su capacidad de donar electrones, favoreciendo la formación de peróxido,  $\text{O}_2^{2-}$ , generando un ambiente rico en electrones que es favorable a la activación de Oxígeno. Por esta razón se podría pensar que al disminuir la concentración de Mn la interacción K-Mn-Ce-O se vea afectada, el Mn tenga una mayor disponibilidad de electrones ( $\text{Mn}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ) y por lo tanto se desplace la energía de enlace y el EOP de Mn disminuyen marcadamente respecto a la serie Mn-Ce (Na) [Hussain, 2001]. Sin embargo, las temperaturas de reducción para la serie co-precipitada en KOH son mayores a las registradas para la serie co-precipitada en NaOH.

Para la serie impregnada con Cu, el análisis TPR muestra que a medida que se incrementa la cantidad de Ce en la matriz, aumenta la disminución de las temperaturas de reducción respecto de las series no impregnadas, lo que indica que la presencia de Cu facilita la reducción de Mn. Con el incremento de Ce también se resuelve el pico registrado para la relación 10/0, el cual a su vez presentaba un hombro, el primer pico se asocia a especies Cu altamente dispersas no detectables por DRX, y el segundo a CuO en el bulk **[Tanaka, 2005]**

Para la muestra Mn-Ce (Na) Cu 5/5 se observa una mayor cantidad de  $\text{Ce}^{4+}$  y un EOP de Mn mayor, situación que es diferente en las otras muestras 5/5 preparadas. Este comportamiento anómalo podría tener una explicación en función del análisis de los resultados de TPR, donde para esta relación se observa el hombro asociado a las especies Cu dispersas que no se registra en los otros catalizadores, lo que indicaría una fuerte interacción  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{Ce}^{4+}$  y podría justificar una mayor cantidad de  $\text{Ce}^{4+}$  **[Avgouropoulos, 2006]**.

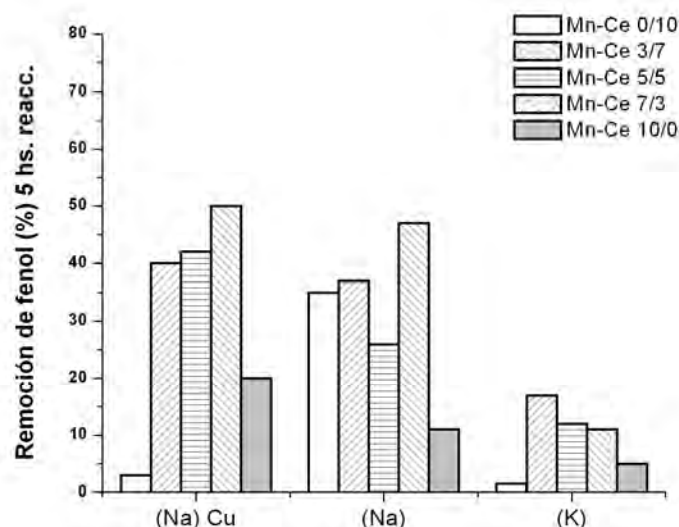
Los estudios de adsorción de Fenol sobre todas las muestras indican que cada uno de los sistemas adsorbentes que contienen Mn y Ce simultáneamente, se ajusta tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich, evidenciado por los valores cercanos a la unidad del coeficiente de correlación lineal. Mediante el análisis del factor de separación se observa para todas las muestras, tanto a 25 °C como a 50 °C, que el proceso es favorable.

De los cálculos de las constantes de equilibrio termodinámicas a 25 °C se observa para las series Mn-Ce (Na) y Mn-Ce (Na) Cu que no hay diferencias al suponer adsorción de Fenol horizontal o vertical, aunque si existen diferencias para la serie co-precipitada en KOH, lo que puede deberse a la presencia de Criptomelano. A 50 °C la situación es diferente, para ninguna de las series hay diferencias entre suponer adsorción de Fenol horizontal o vertical, obteniendo constantes de equilibrio termodinámicas que difieren en menos del 3% para cada muestra.

Para todas las muestras se observa un aumento de la constante de equilibrio termodinámica con el incremento de la temperatura, lo que se traduce en un proceso endotérmico, espontáneo y entrópico.

El estudio de la actividad catalítica muestra que la capacidad de adsorción de Fenol está directamente relacionada con la remoción de este contaminante. En la Figura 5.5 b) se presentan las remociones porcentuales luego de 5 horas de reacción para cada una de las muestras.

Figura 5.5 b): Remoción porcentual luego de 5hs de reacción para todas las muestras.



De la Figura 5.5 b) en primer lugar se destaca una mejora en la actividad al incorporar el Cu al sistema catalítico Mn-Ce (Na). Esto podría ser consecuencia de la sustitución de  $\text{Mn}^{n+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Ce}^{4+}$  y del efecto positivo del Cu en los procesos de transferencia de carga del  $\text{Ce}^{4+}$ , lo que origina especie oxígeno más activas y por lo tanto una mayor actividad catalítica, fenómeno que se comprueba a partir de las menores temperaturas de reducción de sistema Mn-Ce (Na) Cu. Los sólidos co-precipitados en KOH muestran que a medida que disminuye la cantidad de Mn mejora la actividad, lo que puede estar asociado a que se debilita la interacción K-Mn.

De los cálculos de remoción específica se puede decir que la actividad no está directamente relacionada con la superficie específica, salvo en el caso de los Mn-Ce 10/0. Este resultado muestra por un lado, que la presencia del par redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  es una especie activa en el proceso de oxidación de compuestos orgánicos y por otro que el aumento del contenido de Ce, en general declina la cantidad de sitios activos, los cuales podrían estar asociados a los  $\text{O}_a$  que disminuyen con el contenido de Ce.

Si se compara la remoción porcentual y la remoción específica de los sólidos 7/3, 5/5 y 3/7 se observa el siguiente orden:

Remoción (%)		Remoción Específica (%)	
Mn-Ce (Na)	7/3 > 3/7 > 5/5	Mn-Ce (Na)	7/3 > 3/7 > 5/5
Mn-Ce (K)	3/7 > 5/5 > 7/3	Mn-Ce (K)	3/7 > 7/3 > 5/5
Mn-Ce (Na) Cu	7/3 > 5/5 > 3/7	Mn-Ce (Na) Cu	7/3 > 5/5 > 3/7

Como se mencionó anteriormente el orden de desplazamiento químico de la energía de enlace del Mn2p es:

Mn-Ce (Na)	$5/5 > 3/7 > 7/3$
Mn-Ce (K)	$5/5 > 7/3 > 3/7$
Mn-Ce (Na) Cu	$5/5 > 3/7 > 7/3$

Estos resultados indican que el “actor principal” del proceso es el Mn ya que como puede verse existe una relación entre el desplazamiento del Mn2p y la actividad, la cual depende de la interacción con los diferentes cationes “co-protagonistas”.

Estos resultados indican que la técnica de co-precipitación ha originado la formación de fases segregadas que interaccionan entre sí, dependiendo de los cationes presentes.

Sin embargo la remoción de fenol en este sistema es poco significativa cuando se lo compara con sistemas donde se trabaja casi a la temperatura y presión de agua cercana al punto crítico. Si comparamos las condiciones de trabajo de esta Tesis se puede decir que las mismas son moderadas, ya que uno de los objetivos era determinar las especies adsorbidas para intentar explicar las dos primeras etapas del mecanismo de adsorción-oxidación de Fenol sobre los catalizadores Mn-Ce -O.

Los estudios experimentales de adsorción, los cálculos termodinámicos junto a la espectroscopia DRIFT y los cálculos teóricos muestran que el fenol se adsorbe posiblemente en forma vertical con una inclinación cercana a los  $70^\circ$  formando un fenolato a partir de la interacción del O del grupo OH con un catión, que sería  $\text{Ce}^{4+}$ , y el H con un  $\text{O}^0$ . Los resultados señalan que el proceso está fuertemente influenciado por el Mn superficial, lo que permite confirmar que es el Mn el responsable de llevar adelante el proceso.

Finalmente a modo de resumen podemos decir que; (i) el sitio activo está formado por un ensamble de pares redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  y las especies Cu y O superficiales, (ii) los sólidos precipitados con Na tienen enlaces Mn-O más lábiles, los cuales hacen que los  $\text{O}_\alpha$  sean más activos, (iii) la concentración de K influye negativamente en el proceso, (iv) la interacción Mn-Ce-Cu favorece notablemente la adsorción-oxidación de fenol y (v) el proceso de adsorción interacción fenol-catalizador se produce por medio de la formación de un grupo fenolato.

## Bibliografía

- Abecassis-Wolfovich M, Jothiramalingam R, Landau M, Herskowitz M, Viswanathan B, Varadarajan T., *Appl. Catal. B*, 59 (2005) 91–98.
- Ananth M.V., Pethkar S., Dakshinamurthi K., *Journal of Power Sources*, 75 (1998) 278-282.
- Araña J., Tello Rendón E., Doña Rodríguez J. M., Herrera Melián J. A., González Díaz O., Pérez J. Peña , *Chemosphere* , 44 (2001) 1017.
- Arena F, Negro J, Parmaliana A, Spadaro L, Trunfio G., *Ind Eng Chem Res.*, 46 (2007) 6724-6731.
- Avgouropoulos G., Ioannides T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 1-11.
- Azzoni C.B., Mozzati M.C., Galinetto P., Paleari A., Massarotti V., Capsoni D., Bini M., *Solid State Communications*, 112 (1999) 375-378.
- Beche E., Charvin P., Perarnau D., Abanades S., Flamant G., *Surface and Interface Analysis*, 40 (2008) 264-267.
- Boyero Macstre J., Fernandez Lopez E., Gallardo-Amores J.M., Ruano Casero R., Sanchez escribano V., Perez Bernal E., *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (2001) 889-899.
- Cansado I.P.P., Mourão P.A.M., Falcão A.I, Ribeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M., *Fuel Processing Technology*, 103 (2012) 64-70.
- Chen H., Sayari A., Adnot A., Larachi F., *Applied Catalysis B: Environmental*, 32 (2001) 195-204.
- Deroubaix G., Marcus P., *Surf. Interface Anal.*, 18 (1992) 39.
- Döbber D., Kiebling D., Schmitz W., Wendt G., *Applied Catalysis B: Environmental*, 52 (2004) 135-143.
- Feng Q., Yanagisawa K., Yamasaki N., *Journal of Porous Materials*, 5 (1998) 153-162.
- Gadsden J. A., *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, Butterworths, 1975.
- Gardner S.D., Hoflund G.B., Davidson M.R., *Langmuir*, 7 (1991) 2140-2145.
- Gillot B., El Guendouzi M., Laarj M., *Materials Chemistry and Physics*, 70 (2001) 54-60.
- Hocevar S., Batista J., Levec J., *Journal of Catalysis*, 184 (1999) 39-48.
- Hong W.J., S. Iwamoto , S. Hosokawa , K. Wada, H. Kanai, M. Inoue, *Journal of Catalysis*, 277 (2011) 208-216.
- Hussain S., Safari A., Larachi F., *J. Catal.*, 201 (2001) 153-157.
- Hussain S.T., Sayari A., Larachi F., *Applied Catalysis B: Environmental*, 34 (2001) 1-9.
- Julien C.M., Massot M., *Journal of Power Sources*, 119–121 (2003) 743-748.
- Kang L., Zhang M., Liu Z.H., Ooi K., *Spectrochimica Acta Part A*, 67 (2007) 864-869.
- Kapteijn F., Singoredjo L., Andreini A., Moulijn J.A., *Appl. Catal. B*, 3 (1994) 173-189.
- Kim S., Ihm S., *Topics in Catalysis* 33 (2005) 171.

- Kotani A., Mizuta H., Jo T., Parlebas J.C., *Solid State Communications*, 53 (1985) 805-810.
- Kresse G., Hafner J., *J. Phys. Rev. B: Cond. Matt. Mat. Phys.* 47 (1993) 558.
- Lamonier C., Bennani A., D'Huysser A., Aboukais A., Wrobel G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 92 (1996) 131-136.
- Larachi F., Pierre J., Adnot A., Bernis A., *Applied Surface Science*, 195 (2002) 236-250.
- Lee S.J., Gavrilidis A., Pankhurst Q.A., Kyek A., Wagner F.E., Wong P.C.L., Yeung K.L., *Journal of Catalysis*, 200 (2001) 298-308.
- Li J., Zhu P., Zhou R., *J. Power Sources*, 196 (2011) 9590-9598.
- Li J., Zhu P., Zuo S., Huang Q., Zhou R., *Appl. Catal. B*, 381 (2010) 261-266.
- Li Y., Du Q., Liu T., Sun J., Liao Y., Xia Y., Xia L., Wang Z., Zhang W., Wang K., Zhu H., Wu D., *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 1898-1904.
- Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M., *Journal of Catalysis*, 153 (1995) 304-316.
- Lopes R.J.G., Silva A.M.T., Quinta Ferreira R.M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 193-202.
- Luo M. F., Zhong Y. J., Yuan X.-X. , Zheng X.-M., *Applied Catalysis A: General*, 162 (1997) 121-131.
- Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A*, Wiley-Interscience, 6<sup>th</sup> ed., 2009.
- Nuhoglu Y., Malkoc E., *Bioresource Technology*, 100 (2009) 2375-2380.
- O'Connell M., Morris M.A., *Catalysis Today*, 59 (2000) 387-393.
- Oku M., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 74 (1995) 135-148.
- Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 168-174.
- Parmigiani F., Pacchioni G., Illas F., Bagus P.S., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 59 (1992) 255.
- Peluso M., Sambeth J., Thomas H., *React. Kinect. Catal. Lett.*, 80 (2003) 41-47.
- Qi G., Yang R., *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 15738-15747.
- S. Kim, S. Ihm, *Topics in Catalysis*, 33 (2005) 171.
- Scirka S., Crisafulli C., Maggiore R., Mini S., Galvagno S. , *Applied Surface Science*, 93 (1996) 309.
- Shi L., Chu W., Qu F., Luo S., *Catal. Lett.*, 113 (2007) 59-64.
- Silva A.M.T., Oliveira A.C.M., Quinta Ferreira R.M., *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 5291-5299.
- Štengl V., Králová D., Opluštil F., Nemec T., *Microporous and Mesoporous Materials*, 156 (2012) 224-232.
- Tanaka Y., Utaoka T., Kikuchi R., Takeguchi T., Sasaki K., Eguchi K., *Journal of Catalysis*, 215 (2003) 271-278.



- Tang X., Chen J., Li Y., Li Y., Xu Y., Shen W., *Chem. Eng. J.*, 118 (2006) 119-125.
- Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J. Shen, W., *Applied Catalysis B: Environmental*, 62 (2006) 265-273.
- Terribile D., Trovarelli A., de Leitenburg C., Primavera A., Dolcetti G., *Catalysis Today*, 47 (1999) 133-140.
- Tseng T.K., Chu H., Hsu H.H., *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 171-176.
- Xiaoyuan J., Guanglie L., Renxian Z., Jianxin M., Yu C., Xiaoming Z., *Applied Surface Science*, 173 (2001) 208-220.

---

## Capítulo 6: Conclusiones

---

## 6 Conclusiones

Se prepararon dos series de óxidos de Mn-Ce por co-precipitación a partir de sus nitratos utilizando como agentes precipitantes hidróxidos de Na y de K en cada caso, una porción de los obtenidos con Na fueron impregnados con una sal de  $\text{Cu}^{2+}$  previamente a la calcinación. La totalidad de los sólidos fueron secados a 100 °C y calcinados a 350 °C durante 3 horas.

Las muestras fueron caracterizadas por XRD, FTIR, XPS, SEM-EDS, Superficie Específica, TPR y adsorción de fenol.

Los análisis por XRD han determinado que dependiendo de la concentración de los iones se observa la formación de los óxidos  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  y  $\text{CeO}_2$  (con estructura fluorita), donde se observa la formación de una solución sólida donde se reemplaza Ce(IV) por Mn(III). En los sólidos impregnados Mn-Ce (Na) Cu 10/0 y Mn-Ce (Na) Cu 5/5 se detectó la formación de una espinela ( $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ), no siendo encontrado ningún pico asociado a  $\text{CuO}_x$ .

El estudio de los espectros FTIR permitió observar las bandas de vibración características de Mn-O y Ce-OH.

Por análisis de XPS se determinó la presencia dos tipos de oxígeno, uno de red y otro de tipo superficial. La estimación de estados de oxidación promedio del Mn indica que el mismo se encuentra entre 3+ y 4+, lo cual es coincidente con el análisis de TPR. Por otro lado, tanto por TPR como por XPS, se aprecia una fuerte interacción Mn-Ce. El estudio XPS muestra que al aumentar la composición de Ce se produce un desplazamiento químico de la banda Mn2p. Este fenómeno es más marcado en todos los sólidos Mn-Ce 5/5, alcanzando un valor máximo para la muestra preparada con Na. Asimismo se observa la presencia del par redox  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  y un desplazamiento a mayores energías de enlace del pico asignado a  $\text{O}_{1s}$  como función del contenido de Ce en los preparados con Na.

A partir del estudio SEM-EDS se observa que en general las partículas aumentan su tamaño con el contenido de Ce y que las muestras presentan una distribución homogénea de la carga catiónica. La cuantificación muestra que en las series Mn-Ce (Na) con y sin impregnación los contenidos metálicos son coincidentes con las composiciones químicas preparadas, mientras que para la serie Mn-Ce (K) se observa que todas las muestras son más ricas en Mn que en Ce.

Todos los sólidos preparados presentan una estructura mesoporosa con una superficie específica que aumenta con el contenido de Ce.

Las experiencias de adsorción revelaron que el comportamiento de los sólidos es de tipo Freundlich o Langmuir. Las muestras Mn-Ce 7/3, 5/5 y 3/7 independientemente del catión alcalino, son las que presentan mayor capacidad adsorbente. A partir de los cálculos de las constantes termodinámicas se observa que el fenómeno de adsorción de fenol sobre los sólidos preparados es espontáneo, endotérmico y entrópico.

Las medidas de actividad catalítica muestran que los sólidos 7/3, 3/7 y 5/5 alcanzan las mayores conversiones luego de cinco horas de reacción destacándose la impregnada con Cu. La actividad observada es atribuida fundamentalmente a la presencia de los iones manganeso con EOP entre 3+ y 4+ que junto a la formación de una solución sólida Mn-Ce-O, la presencia de O $\alpha$  y la presencia de Cu son capaces de promover mecanismos de transferencia de carga entre los iones y una gran capacidad de oxidación.

Los estudios por DRIFTS revelan que el proceso de adsorción del fenol ocurre por medio de la formación de un grupo fenolato, como un fenoxi monodentado (interacción oxígeno del fenol-  $M^{n+}$ ), estando este grupo asociado a las primeras dos etapas del mecanismo de adsorción –oxidación.

Los cálculos realizados por DFT señalan que en la superficie del sólido el Mn se encuentra en un estado de oxidación cercano a +3 y en el bulk con un estado de oxidación +4, insertándose el Mn dentro de la estructura del CeO $_2$  causando la formación de vacancias de oxígeno. En la interfase de reacción el cálculo teórico sugiere que sobre los Mn $^{3+}$  se forman grupos OH provenientes de la disociación del agua y en sobre Ce $^{4+}$  cercano al Mn $^{3+}$  se produce la adsorción de fenol por medio de la interacción O(fenol) –Ce. En esta simulación el fenol se adsorbe con un ángulo de aproximadamente 70° respecto a la superficie permitiendo la interacción del anillo bencénico con los hidrógenos de los grupos OH cercanos, lo cual permitiría el debilitamiento de los enlaces C=C y la posterior ruptura de la molécula de fenol.

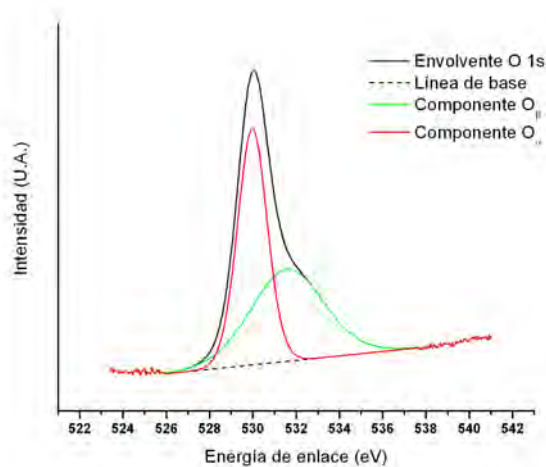
Como conclusión general se puede decir que el catión Mn es la especie activa más importante en el proceso y que los sólidos mejoran notablemente su actividad con la impregnación de Cu. Las primeras etapas del proceso de adsorción se producen vía la formación una especie fenolato (interacción O(fenol)Ce $^{4+}$ ) estructura que puede interaccionar con OH superficiales (ubicados sobre Mn $^{3+}$ ) para continuar con el proceso de destrucción de la molécula de fenol.

---

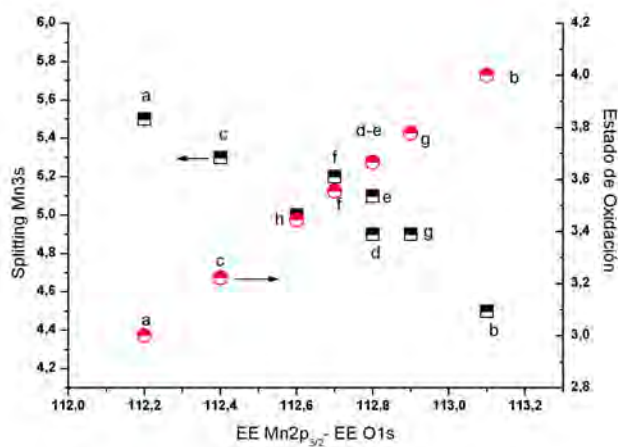
## Apéndice

---

## Decolvolución O 1s y desdoblamiento Mn 3s

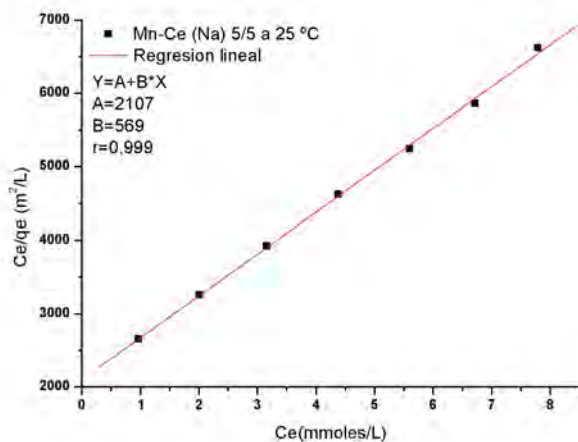


Decolvolucion O 1s, Mn-Ce (Na) 7/3.

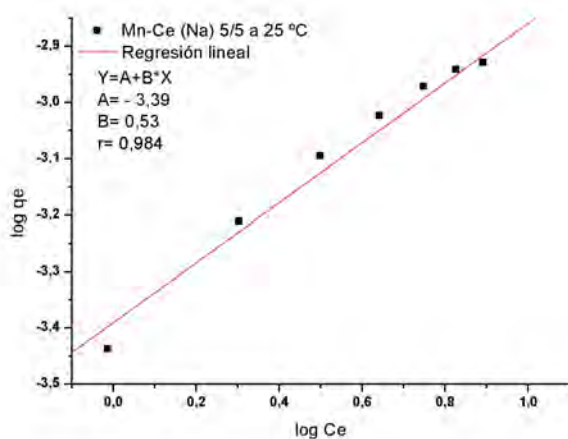


Desdoblamiento Mn 3s: (a) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) MnO<sub>2</sub> (c) Mn-Ce (K) 10/0 (d) Mn-Ce (K) 5/5 (e) Mn-Ce (Na) 5/5 (f) Mn-Ce (Na) 10/0 (g) Mn-Ce (Na) Cu 5/5 (h) Mn-Ce (Na) Cu 10/0

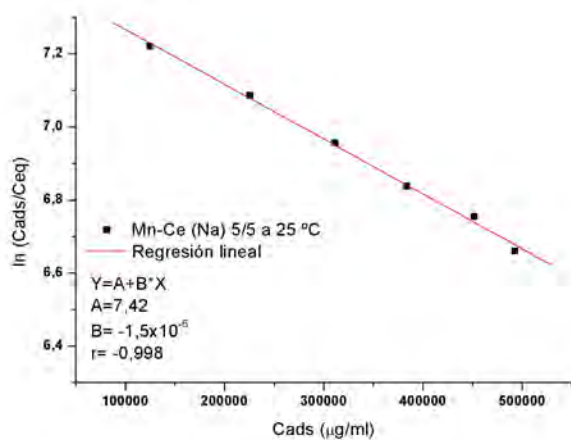
# Cálculo de ctes. de Langmuir, Freundlich y constante de equilibrio



Modelo de Langmuir



Modelo de Freundlich



Cálculo  $K_h^0$